NGUYỄN HỮU TÙNG

KỸ THUẬT TÁCH HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ

Các nguyên lý và ứng dụng

(Xuất bản lần thứ hai, có chỉnh sửa và bổ sung)



1 TẬP 1

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

NGUYỄN HỮU TÙNG

KỸ THUẬT TÁCH
HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ

TẬP 1
CÁC NGUYÊN LÝ VÀ ỨNG DỤNG

(Xuất bản lần thứ hai, có chỉnh sửa và bổ sung)

(Giáo trình dùng cho sinh viên và học viên cao học ngành Kỹ thuật Hóa học của các trường Đại học kỹ thuật)

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

Mã số: 446-2012/CXB/01-23/BKHN

Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam

Nguyễn Hữu Tùng

Kỹ thuật tách hỗn hợp nhiều cấu tử : Giáo trình dùng cho sinh viên và học viên cao học ngành Kỹ thuật Hóa học của các trường Đại học kỹ thuật / Nguyễn Hữu Tùng. - Xuất bản lần thứ 2, có chỉnh sửa và bổ sung. - H. : Bách khoa Hà Nội. - 27cm

Thư mục: tr. 393

T.1: Các nguyên lý và ứng dụng. - 2012. - 400tr. : hình vẽ, bảng

ISBN 9786049111228

1. Công nghệ hoá học 2. Tách hỗn hợp 3. Nguyên lí 4. Ứng dụng 5. Giáo trình

660 - dc14

BKH0011p-CIP

LỜI ĐỀ TỰA

(Cho lần xuất bản thứ hai)

Kể từ lần xuất bản thứ nhất đến nay, bộ sách "Kỹ thuật tách hỗn hợp nhiều cấu tử" đã được độc giả tiếp nhận và trở thành giáo trình được sử dụng nhiều cho mục đích giảng dạy cũng như mục đích tính toán, thiết kế các quá trình và các thiết bị chuyển khối khác nhau. Theo phản hồi của độc giả, cuốn tập 1 "Các nguyên lý và ứng dụng" đã giúp bạn đọc hiểu rõ hơn bản chất của các quá trình tách thực hiện trong các hệ thống thiết bị quy mô công nghiệp và vì vậy được các kỹ sư và các cán bộ kỹ thuật rất quan tâm và sử dụng nhiều trong quá trình làm việc.

Trong lần xuất bản thứ hai, tác giả vẫn duy trì triết lý và phương pháp trình bày như trong lần xuất bản thứ nhất. Các đề mục hầu như vẫn được giữ nguyên, nhưng các chương đã được chỉnh sửa, bổ sung và cập nhật.

Đặc biệt, do các quá trình tách là các quá trình tiêu tốn nhiều năng lượng và có ảnh hưởng lớn đến giá thành sản phẩm nên trong lần xuất bản này, ở chương 6 "Tiết kiệm năng lượng trong chưng cất" tác giả đã bổ sung phần 6.4 "Thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt" . Trong phần này, ở góc độ sử dụng năng lượng, các tháp chưng cất đã được thiết kế như một bộ phận không thể tách rời của toàn bộ sơ đồ công nghệ. Quan điểm này cho phép thiết kế được các sơ đồ công nghệ với hiệu suất sử dụng năng lượng cao.

Tuy cuốn sách đã được chỉnh sửa kỹ lưỡng và bổ sung trong lần xuất bản thứ hai, nhưng chắc chắn khó tránh hết được các thiếu sót. Rất mong tiếp tục nhận được các nhận xét, góp ý và đề xuất của bạn đọc để lần xuất bản tiếp theo được hoàn thiện hơn.

Hà Nội, tháng 5/2012

Tác giả

LỜI GIỚI THIỆU

Tách hỗn hợp nhiều cấu tử trở thành các sản phẩm tinh khiết cao luôn là nhiệm vụ quan trọng và khó khăn cần phải được giải quyết của kỹ thuật và công nghiệp. Quá trình tách này thường tiêu tốn nhiều năng lượng, gặp nhiều khó khăn (đặc biệt trong các trường hợp thường gặp trong thực tế khi các cấu tử của hỗn hợp có nhiệt độ sôi nằm trong một khoảng hẹp và do đó có khả năng tạo các hỗn hợp đẳng phí cao) và cần có đầu tư lớn cho hệ thống thiết bị.

Để có thể điều khiển được các quá trình tách hỗn hợp nhiều cấu tử trong công nghiệp, cũng như để tính toán, thiết kế và tối ưu hóa hệ thống thiết bị công nghiệp cần phải hiểu rõ được các nguyên lý và bản chất hóa – lý của các quá trình này. Nhằm đáp ứng được phần nào các mục đích trên, Nhà xuất bản Bách Khoa – Hà Nội xin trân trọng giới thiệu bộ giáo trình "*Kỹ thuật tách hỗn hợp nhiều cấu tử*" của PGS.TS. Nguyễn Hữu Tùng. Bộ giáo trình gồm 2 tập dùng cho sinh viên đại học và sau đại học ngành Kỹ thuật hóa học của trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, đồng thời cũng có thể sử dụng làm tài liệu học tập và nghiên cứu cho sinh viên và các cán bộ nghiên cứu các ngành kỹ thuật liên quan (Hóa chất, Môi trường, Dầu khí, Sinh học, Thực phẩm, Điều khiển, Tự động hóa quá trình ...). Đặc biệt trong nhiều phần của bộ sách, các cơ sở lý thuyết của các quá trình tách các hỗn hợp đã được thể hiện trên các ví dụ là các quá trình tách đang được ứng dụng trong công nghiệp, nhằm tạo điều kiện thuận lợi để giúp người đọc hiểu rõ hơn các nguyên lý và bản chất của các quá trình cũng như dễ dàng hơn trong việc tiếp cận thực tế công nghiệp. Ngoài ra, bộ sách đã cập nhật một số lượng lớn các kết quả lý thuyết và thực tế, cùng nhiều tài liệu tham khảo hữu ích để giúp bạn đọc trong việc tra cứu.

Bộ sách được biên soạn dựa trên kinh nghiệm nhiều năm giảng dạy môn học kỹ thuật cơ sở "**Quá trình và Thiết bị Công nghệ Hóa học**" cũng như môn học chuyên ngành "**Kỹ thuật tách hỗn hợp nhiều cấu tử**" tại Khoa Công nghệ Hóa học trong trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, cũng như các lớp đào tạo nâng cao năng lực chuyên môn cho các cơ sở thực tế.

Tập 1 "**Các nguyên lý và Ứng dụng**" trình bày các cơ sở lý thuyết của các quá trình tách hỗn hợp nhiều cấu tử và các ứng dụng của kỹ thuật tách hỗn hợp nhiều cấu tử trong công nghiệp hóa chất, dầu khí và các ngành liên quan.Các nội dung được trình bày trong tập này có thể được sử dụng làm cơ sở để tiến hành mô phỏng các quá trình và thiết bị của công nghiệp hóa chất nhằm mục tiêu tối ưu hóa các quá trình và hệ thống thiết bị và giảm năng lượng tiêu tốn để thực hiện các quá trình.

Tập 2 "**Tính toán và Thiết kế**" trình bày các phương pháp mới nhất, có độ tin cậy cao nhất (ở thời điểm hiện tại) dùng để tính toán và thiết kế các hệ thống thiết bị tách hỗn hợp nhiều cấu tử. Đây là những kiến thức rất cần thiết và hữu ích trong tính toán, thiết kế và vận hành các quá trình và thiết bị tách các hỗn hợp nhiều cấu tử (Ví dụ: các quá trình và thiết bị lọc dầu, các hệ thống tách hỗn hợp khí đã hóa lỏng ...).

Sau lần xuất bản thứ nhất, bộ sách đã được sự quan tâm và đánh giá cao của nhiều bạn đọc, đặc biệt đã được Hội Xuất bản Việt Nam xét đạt giải Ba sách hay - Giải thưởng Sách Việt Nam năm 2011. Trong lần xuất bản thứ hai này, cuốn sách tuy đã được sửa chữa và bổ sung nhưng chắc chắn khó tránh khỏi các thiếu sót. Rất mong nhận được các nhận xét và góp ý để giúp lần xuất bản sau được hoàn thiện hơn. Mọi thông tin xin được gửi theo địa chỉ:

PGS. TS. Nguyễn Hữu Tùng

Bộ môn Quá trình – Thiết bị Công nghệ Hóa chất và Thực phẩm

Viện Công nghệ Hóa học – Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

Email: tungnguyenhu@yahoo.com.vn

Hà Nội, tháng 5/2012

Chương 1
CÂN BẰNG PHA LỎNG – HƠI

1.1. ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG PHA

Khi hai pha lỏng – hơi tiếp xúc trực tiếp với nhau trong khoảng thời gian dài thì cân bằng pha lỏng – hơi sẽ được thiết lập giữa các pha. Điều này có nghĩa là sẽ không có dòng nhiệt thực tế, dòng khối lượng thực tế và dòng mômen động lượng thực tế đi qua bề mặt phân chia giữa hai pha. Ở trạng thái cân bằng pha, các điều kiện sau đây phải được thỏa mãn:

– Cân bằng nhiệt: $T_V = T_L$;

– Cân bằng cơ học: $p_{tV} = p_{tL}$;

– Cân bằng về nồng độ: $y_i^* = f(x_i,...)$.

Ở đây: T – nhiệt độ tuyệt đối, °K; p_t = áp suất tổng; y_i^* – nồng độ phần mol của cấu tử i trong pha hơi ở trạng thái cân bằng pha; x_i – nồng độ phần mol của cấu tử i trong pha lỏng.

Ký hiệu dưới hàng (L) – của pha lỏng và (V) – của pha hơi.

Khi tách hỗn hợp bằng phương pháp chưng cất, cân bằng pha lỏng – hơi đóng vai trò đặc biệt quan trọng.

1.2. CÁC ĐỊNH LUẬT DALTON, RAOULT VÀ HENRY

Để hiểu rõ ràng hơn về cân bằng pha lỏng – hơi có thể sử dụng các định luật kinh nghiệm và đơn giản về cân bằng pha lỏng – hơi. Các định luật này chỉ có thể áp dụng trong một phạm vi giới hạn cho cân bằng pha lỏng – hơi.

Định luật Dalton được áp dụng cho pha hơi và có dạng như sau:

$$p_{iV} = p_{tV} \cdot y_i \qquad (1.1)$$

Ở đây:

p_{iV} – áp suất riêng phần của cấu tử i trong pha hơi;

p_{tV} – áp suất tổng của hơi;

y_i – nồng độ phần mol của cấu tử i trong pha hơi.

Định luật Dalton chỉ áp dụng được cho pha hơi ở áp suất thấp ($p_t < p_{cr}$ – áp suất tới hạn).

Ở áp suất cao hơn, phương trình Dalton được cải biên và được viết lại ở dạng sau:

$$f_{iV} = f_{tV} \cdot y_i \quad (1.2)$$

Ở đây: f_{iV} – Fugát của cấu tử i; f_{tV} – Fugát tổng của pha hơi.

Định luật Raoult được áp dụng cho pha lỏng và có dạng sau:

$$p_{iL} = p_i^o \cdot x_i \quad (1.3)$$

Ở đây p_i^o – áp suất hơi của cấu tử i tinh khiết và có thể tính theo phương trình của Antoine. Các thông số của phương trình Antoine cho một số hợp chất xem bảng (1.1);

p_{iL} – áp suất riêng phần của cấu tử i ở phía trên bề mặt dung dịch;

x_i – nồng độ phần mol của cấu tử i ở trong dung dịch.

Theo phương trình trên, áp suất riêng phần p_{iL} chỉ phụ thuộc vào áp suất p_i^o của cấu tử i tinh khiết và nồng độ phần mol của cấu tử này ở trong dung dịch và không phụ thuộc vào bản chất của dung dịch cũng như nồng độ của các cấu tử khác trong dung dịch. Định luật Raoult vì vậy chỉ đúng trong trường hợp lực tương tác giữa các phân tử khác nhau ở trong dung dịch là bằng nhau (dung dịch lý tưởng).

Đối với pha lỏng có hành vi không lý tưởng (dung dịch thực), khi lực tương tác giữa các phân tử khác nhau sẽ khác nhau, bằng cách sử dụng hệ số hoạt độ γ_i của cấu tử i, phương trình cho dung dịch không lý tưởng có thể được viết ở dạng sau đây:

$$p_{iL} = p_i^o \cdot \gamma_i \cdot x_i \quad (1.4)$$

Hệ số hoạt độ γ_i thường được gọi là hệ số hiệu chỉnh của định luật Raoult và hệ số này phụ thuộc nhiều vào nồng độ. Như vậy, hệ số hoạt độ γ_i sẽ đặc trưng cho mức độ không lý tưởng của dung dịch và các phương pháp dùng để xác định hệ số γ_i sẽ được trình bày ở phần tiếp theo.

Các phương trình của Raoult viết cho dung dịch lý tưởng và dung dịch thực chỉ áp dụng được ở vùng nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tới hạn ($T < T_{cr}$) vì tại các nhiệt độ $T > T_{cr}$, các chất sẽ không có áp suất hơi.

Ở nhiệt độ cao, định luật Henry được dùng thay cho định luật Raoult:

$$p_{iL} = H_{ij} \cdot x_i \quad (1.5)$$

Ở đây: H_{ij} – Hệ số Henry của cấu tử i trong dung môi *j*.

Biểu thức của định luật Henry tương tự như biểu thức của định luật Raoult, nhưng hệ số tỷ lệ ở đây không phải là áp suất của cấu tử i tinh khiết p_i^o mà là hệ số Henry. Tương tự cho dung dịch không lý tưởng bằng cách sử dụng hệ số hoạt độ γ_i của cấu tử i, phương trình Henry sẽ có dạng:

$$p_{iL} = H_{ij} \cdot \gamma_i \cdot x_i \quad (1.6)$$

Bảng 1.1. Nhiệt độ sôi thường (tại P = 1,013 bar) và áp suất hơi của một số chất

Phương trình Antoine để tính áp suất hơi có dạng:

$$\frac{p_i^o}{bar} = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{\frac{t}{K} + C_i}\right) \qquad (1.6')$$

(Ở đây, áp suất có đơn vị là bar, nhiệt độ có đơn vị °K).

Công thức	*Tên chất*	*Nhiệt độ sôi, °K*	A_i	B_i	C_i	*Phạm vi ứng dụng, °K*
Ar	argon	87,3	9,31039	832,778	2,361	73–133
CCl_4	tetrachloromethane	349,70	9,22001	2790,781	–46,741	287–350
$CHCl_3$	chloroform	334,40	9,39360	2696,249	–46,918	263–333
CH_2Cl_2	dichloromethane	313,20	10,44014	3053,085	–20,53	233–313
CH_2O	formaldehyde	254,00	9,94883	2234,878	–29,026	164–373
CH_2O_2	formic acid	373,70	9,37044	2982,446	–55,150	299–381
CH_3NO_2	nitromethane	374,30	10,14657	3331,696	–45,550	329–409
CH_4O	methanol	337,80	11,98705	3643,314	–33,424	288–357
CO	carbon monoxide	81,60	9,26679	769,935	1,637	52–121
CO_2	carbon dioxide	185,50	10,77151	1956,255	–2,112	146–285
C_2H_3N	acetonitrile	354,80	10,28058	3413,099	–22,627	246–355
C_2H_4O	acetaldehyde	293,70	9,97724	2532,406	–39,205	191–293
$C_2H_4O_2$	acetic acid	391,10	11,84896	4457,828	–14,699	291–391
C_2H_6	ethane	184,50	9,27428	1582,178	–13,762	145–284
C_2H_6O	ethanol	351,50	12,05896	3667,705	–46,966	293–366
C_2H_7N	ethylamine	289,70	10,38728	2618,730	–37,300	215–316
C_3H_6O	acetone	329,40	9,76775	2787,498	–43,486	260–328
C_3H_8	propane	231,10	9,10434	1872,824	–25,101	192–331
C_3H_8O	1–propanol	370,40	11,21152	3310,394	–74,687	333–378

C_3H_8O	2-propanol	355,40	13,82295	4628,956	-20,514	247-356
$C_3H_8O_2$	2-methoxy-ethanol	397,60	11,45476	4130,796	-36,273	290-447
C_4H_8O	2-butanone	352,80	9,64438	2904,340	-51,181	316-361
C_4H_8O	tetrahydrofuran	339,10	9,48686	2768,375	-46,896	296-373
$C_4H_8O_2$	1,4-dioxane	374,50	10,49171	3579,781	-32,813	293-378
$C_4H_8O_2$	butyric acid	436,40	13,43588	5602,222	-17,961	293-423
$C_4H_8O_2$	ethylacetate	350,30	9,73241	2866,606	-55,269	289-349
C_4H_9NO	morpholine	401,40	9,86713	3333,452	-63,150	317-443
C_4H_{10}	n-butane	272,70	9,05814	2154,897	-34,420	196-292
C_4H_{10}	isobutane	261,40	9,15169	2133,243	-28,162	165-345
$C_4H_{10}O$	diethylether	307,70	9,91763	2847,722	-20,110	308-432
$C_4H_{10}O_2$	2-ethoxyethanol	408,30	11,38407	4149,028	-43,150	336-407
C_5H_5N	pyridine	388,40	9,52860	3124,447	-60,495	254-388
C_5H_{12}	pentane	309,15	9,21312	2477,075	-39,945	223-331
C_6H_5Cl	chlorobenzene	404,90	9,77659	3485,354	-48,327	260-335
$C_6H_5NO_2$	nitrobenzene	484,00	9,79835	4032,655	-71,814	317-484
C_6H_6	benzene	353,20	9,22142	2755,642	-53,989	281-353
C_6H_6O	phenol	455,00	9,33802	3183,669	-113.657	336-455
C_6H_{12}	cyclohexane	353,90	9,15600	2778,000	-50,014	280-354
$C_6H_{12}O$	cyclohexanol	434,30	12,61197	5200,527	-21,526	317-434
$C_6H_{12}O_2$	butylacetate	399,20	9,79073	3293,659	-62,405	333-399
C_6H_{14}	hexane	341,90	9,29213	2738,418	-46,870	243-443
C_7H_8	toluene	383,80	9,38490	3090,783	-53,963	246-384
C_7H_{16}	heptane	371,60	9,25363	2911,320	-56,510	270-400
C_8H_{10}	ethylbenzene	409,30	9,41928	3291,661	-59,383	263-409
C_8H_{18}	octane	399,15	9,34011	3128,752	-63,295	259-399

H_2O	water (nước)	373,10	11,96481	3984,923	-39,724	274-373
NH_3	ammonia	239,80	10,88865	2363,237	-22,621	200-379
N_2	nitrogen	77,40	8,74393	648,592	-2,976	65-115
O_2	oxygen	90,20	8,43907	674,588	-10,093	60-125

1.2.1. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ điểm sương của các hỗn hợp

Để xác định nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng có thể sử dụng các định luật Raoult và Dalton. Hỗn hợp lỏng bắt đầu sôi khi tổng áp suất riêng phần của các cấu tử ở phía trên bề mặt của dung dịch bằng áp suất tổng của pha hơi:

$$\sum p_{iL} = p_{tV} \text{ hoặc } \frac{\sum p_{iL}}{p_{tV}} = 1 \quad (1.7)$$

Áp dụng định luật Raoult sẽ nhận được:

$$\sum p_i^o \cdot \gamma_i x_i = p_{tV} \text{ hoặc } \frac{\sum p_i^o \cdot \gamma_i \cdot x_i}{p_{tV}} = 1 \quad (1.8)$$

Do áp suất hơi của các cấu tử tinh khiết p_i^o là hàm số phức tạp của nhiệt độ nên phương trình trên chỉ có thể giải gần đúng bằng phương pháp lặp. Phương pháp này sẽ được thể hiện bằng ví dụ 1.1 cho hỗn hợp lỏng lý tưởng ba cấu tử.

Tương tự, nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp có thể xác định dựa vào các công thức sau đây:

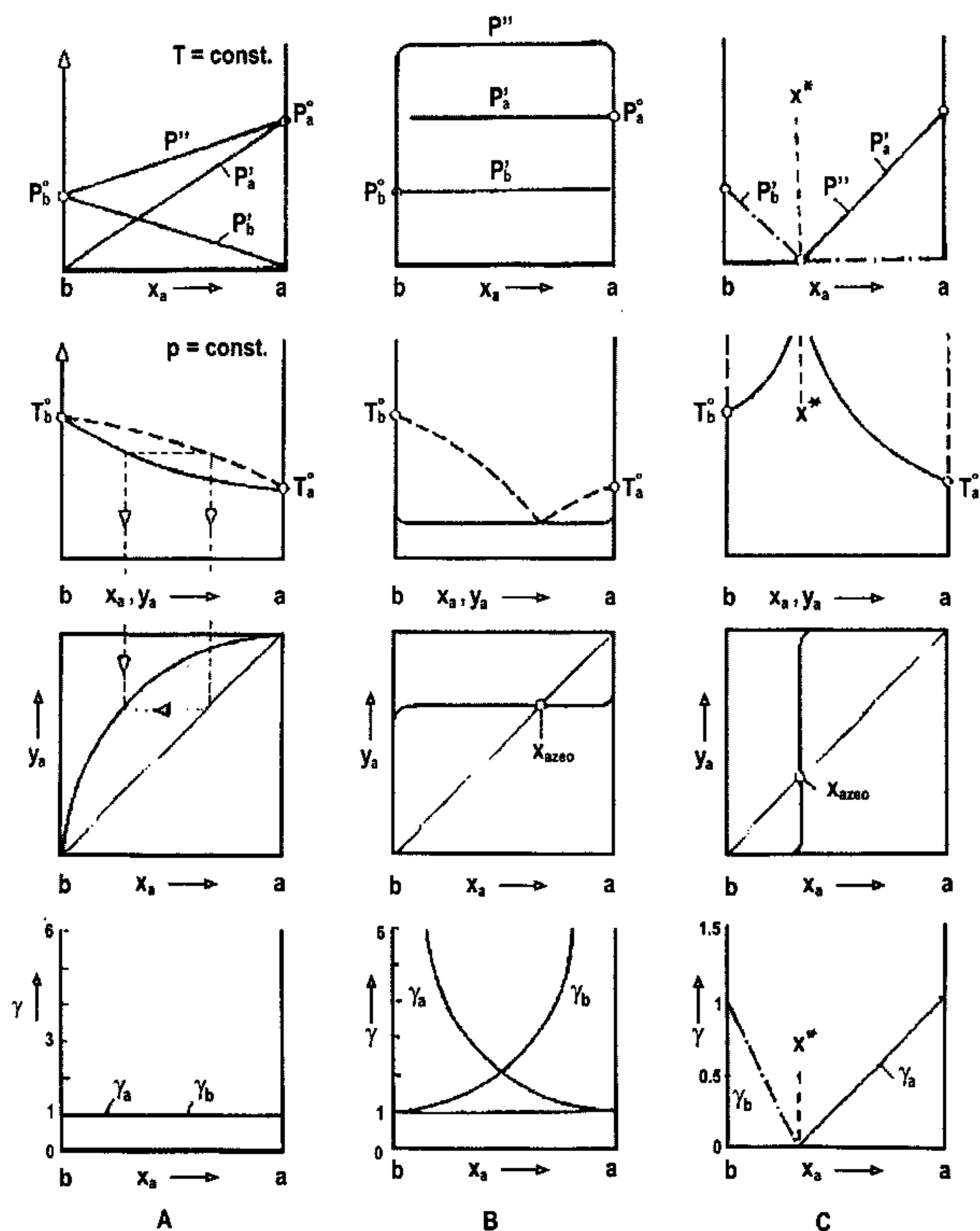
Do $$\sum y_i = \sum \frac{p_i^o \cdot \gamma_i \cdot x_i}{p_t} = 1$$

Rút ra được: $$\sum x_i = \sum \frac{y_i \cdot p_t}{p_i^o \cdot \gamma_i} = 1 \quad \text{hoặc} \quad \frac{1}{p_t} = \sum \frac{y_i}{p_i^o \cdot \gamma_i} \quad (1.9)$$

Áp dụng các phương trình (1.8) và (1.9) cho hỗn hợp lỏng lý tưởng hai cấu tử ($\gamma_i = 1$) sẽ nhận được kết quả như trên hình 1.1A. Cả hai đường lỏng sôi và đường hơi đều là các đường cong trong khoảng nồng độ $x = 0 \div 1$.

Đối với quá trình chưng cất, sự khác nhau giữa các nồng độ $x - y$ có ý nghĩa quan trọng bậc nhất. Sự khác nhau giữa các nồng độ x và y được thể hiện rõ ràng hơn trên đồ thị $y - x$ (đồ thị McCabe – Thiele).

Phương pháp xác định nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp lý tưởng ba cấu tử được thể hiện trong ví dụ 1.2.



Hình 1.1. Cân bằng pha lỏng – hơi của ba trường hợp giới hạn của hỗn hợp hai cấu tử
A – hai pha lỏng và khí đều lý tưởng; B – Pha khí lý tưởng và các pha lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau; C – Pha khí lý tưởng và trong pha lỏng xảy ra phản ứng hóa học.

Ví dụ 1.1. Xác định nhiệt độ sôi (điểm sôi) của hỗn hợp lỏng lý tưởng ba cấu tử.

Hãy xác định nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng gồm 17% (khối lượng) i–butan (a), 39% khối lượng n–butan (b), và 44% (khối lượng) n–pentan (c) tại áp suất $p = 0,7$ bar.

Bài giải:

1. Đổi đơn vị đo nồng độ từ % (KL) sang phần mol:

Khối lượng phân tử của i–butan và n–butan: $M_{butan} = 58$

Khối lượng phân tử của n–pentan: $M_{pectan} = 72$

$$x_a = \frac{\dfrac{0,17}{58}}{\dfrac{0,17}{58} + \dfrac{0,39}{58} + \dfrac{0,44}{72}} = 0,186$$

$x_b = 0,426$

$x_c = 0,388$

2. Tra cứu nhiệt độ sôi của các cấu tử tại áp suất $p = 0,7$ bar;

$t_a = -20,5^oC$, $t_b = -10^oC$, $t_c = 25^oC$.

2.1. Đánh giá nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng:

$$t = \sum t_i.x_i = -20,5.0,186 + (-10).0,426 + 25.0,388 = 1,63^o C$$

Chọn $t = 1^0C$

2.2. Áp suất hơi của cấu tử tinh khiết (tra cứu) tại $t = 1^oC$.

$$p_a^o = 1,60 \text{ bar}, \; p_b^o = 1,06 \text{ bar}, \; p_c^o = 0,25 \text{ bar}.$$

2.3. Áp suất hơi của hỗn hợp hơi được tính theo công thức:

$$p_m = \sum p_i^o.\gamma_i.x_i = 1,60.1.0,186 + 1,06.1.0,426 + 0,25.1.0,388 = 0,848 \text{ bar}.$$

Do áp suất $p_m \neq 0,7$ bar, vậy đánh giá áp suất ở đây không đúng.

2.1a. Đánh giá lại nhiệt độ sôi của hỗn hợp: Trên hình 1.2 đánh dấu điểm có tọa độ (1^0C, 0,848 bar). Qua điểm này vẽ đường song song với đường áp suất hơi. Giao điểm của đường này với đường p = 0,7 bar có tọa độ (-4^oC, 0,7 bar). Như vậy $t = -4^oC$ là giá trị gần đúng tốt hơn của nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng.

2.2a. Áp suất hơi của các cấu tử tinh khiết tại $t = -4^oC$ sẽ bằng:

$$p_a^o = 1,36 \text{ bar}, \; p_b^o = 0,88 \text{ bar}, \; p_c^o = 0,2 \text{ bar}.$$

2.3a. Áp suất của hỗn hợp hơi tại $t = -4^oC$:

$$p_m = 0,186.1,36 + 0,426.0,88 + 0,388.0,20 = 0,7036 \text{ bar}$$

Giá trị này xấp xỉ bằng 0,7 bar, vì vậy nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng $t = -4^oC$.

2.4. Thành phần của bọt hơi xuất hiện đầu tiên khi lỏng sôi:

$$y_a = \frac{p_a^o.x_a}{p_m} = \frac{0,186.1,36}{0,7036} = 0,357$$

$$y_b = \frac{0,426.0,88}{0,7036} = 0,533$$

$$y_c = \frac{0,388.0,20}{0,7036} = 0,110$$

3. Giải ví dụ trên dựa vào phương trình của Antoine (phương trình 1.6'):

$$\frac{p_i^o}{bar} = \exp(Ai - \frac{Bi}{\frac{t}{K} + Ci})$$

Tra cứu các hằng số trong phương trình Antoine cho các cấu tử (bảng 1.1):

Cấu tử i	**A_i**	**B_i**	**C_i**
i–butan (a)	9,15169	2133,243	−28,162
n–butan (b)	9,05814	2154,897	−34,420
n–pentan (c)	9,21312	2477,075	−39,945

3.1. Chọn giá trị gần đúng của nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng t = 1°C = 274,15°K.

3.2. Áp suất hơi bão hòa của các cấu tử (i) tinh khiết tại t = 1°C:

$$\frac{p_a^o}{bar} = \exp(9,15169 - \frac{2133,243}{274,15 + (-28,162)}) = 1,6153 \text{ bar.}$$

$$p_a^o = 1,6153 \text{ bar}; \ p_b^o = 1,0717 \text{ bar}; \ p_c^o = 0,2558 \text{ bar.}$$

3.3. Áp suất của hỗn hợp hơi tại t = 1°C = 274,15°K:

$$p_m = 0,186.1,6153 + 0,426.1,0717 + 0,388.0,2558 = 0,8563 \text{ bar}$$

3.1a. Đánh giá có độ chính xác cao hơn: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của áp suất p_m có thể biểu diễn bằng phương trình Antoine cho cấu tử b (cấu tử có nồng độ cao nhất trong pha hơi) bằng cách sử dụng hệ số hiệu chỉnh φ_b.

$$\frac{p_m}{bar} = \varphi_b.\exp(A_b - \frac{B_b}{\frac{t}{K} - C_b}) \text{ với } \varphi_b = \frac{p_m}{p_b^o};$$

$$\varphi_b = \frac{0,8563}{1,0717} = 0,7990.$$

Từ đây rút ra được:

$$\frac{t_m}{{}^\circ K} = \frac{B_b}{A_b - \ln(p/\varphi_b)} - C_b = \frac{2154,897}{9,05814 - \ln(0,7/0,7990)} + 34,420 = 26,892^\circ K$$

Vậy $t = 268,982^\circ K = -4,25^\circ C$

3.2a. Áp suất hơi bão hòa của các cấu tử (i) tại nhiệt độ $t = -4,25°C$

$p_a^o = 1,3370$ bar; $p_b^o = 0,8764$ bar và $p_c^o = 0,2007$ bar.

3,3a. p_m = 0,186. 1,3370 + 0,426.0,8764 + 0,388.0,2007 = 0,6999 bar ≈ 0,7 bar.

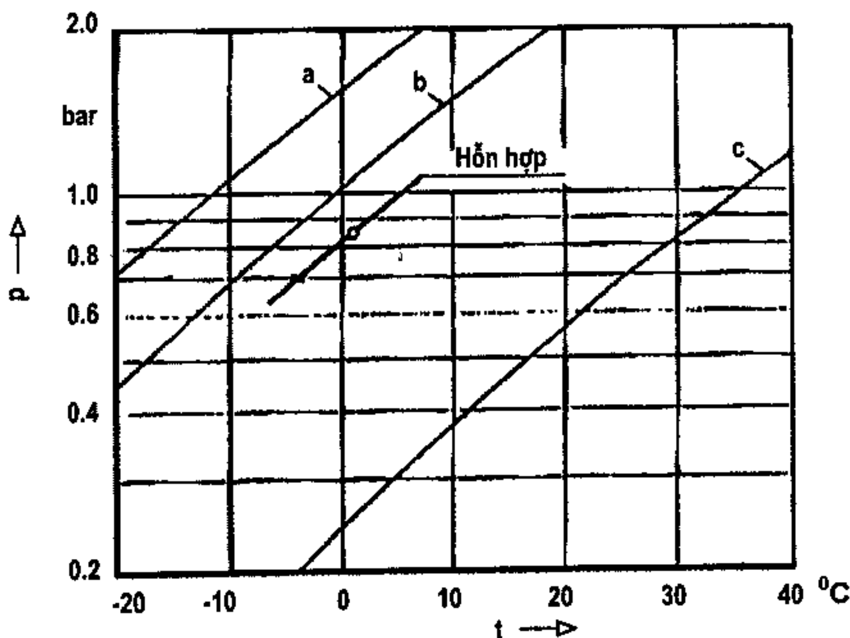
Đây là kết quả có độ chính xác tốt. Vậy $t = -4,25°C$.

3.4. Thành phần của bọt hơi xuất hiện đầu tiên khi lỏng sôi:

$$y_a = \frac{0,186.1,3370}{0,6999} = 0,355$$

$$y_b = \frac{0,3733}{0,6999} = 0,533$$

$$y_c = \frac{0,0779}{0,6999} = 0,111$$



Hình 1.2. Xác định nhiệt độ sôi của hỗn hợp lý tưởng ba cấu tử Iso butan–n–butan–n–pentan tại p = 0,7 bar

Ví dụ 1.2. Xác định điểm sương của hỗn hợp lý tưởng ba cấu tử.

Hãy xác định nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp hơi bao gồm 17% (khối lượng) i–butan (a), 39% (khối lượng) n–butan (b) và 44% (khối lượng) n–pentan (c) tại áp suất $p = 0{,}7$ bar.

Bài giải:

1. Đổi đơn vị đo của nồng độ từ % khối lượng sang phần mol (xem ví dụ 1.1).

$$y_a = 0{,}186;\ y_b = 0{,}426;\ y_c = 0{,}388.$$

2. Giải bài toán bằng cách sử dụng giản đồ P – t (hình 1.3). Tại áp suất $P = 0{,}7$ bar, nhiệt độ điểm sương của các cấu tử tinh khiết: $t_a = -20{,}5$°C; $t_b = -10$°C; $t_c = 25$°C.

2.1. Đánh giá nhiệt độ điểm sương t của hỗn hợp:

$$t = \sum t_i.y_i = -20{,}5.0{,}186 + (-10).0{,}426 + 25.0{,}388 = 1{,}63°C \approx 1°C.$$

2.2. Áp suất hơi bão hòa của các cấu tử tinh khiết tại $t = 1$°C:

$$p_a^o = 1{,}60 \text{ bar};\ p_b^o = 1{,}06 \text{ bar};\ p_c^o = 0{,}255 \text{ bar}.$$

2.3. Tính nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp hơi từ công thức (1.9):

$$\sum(\frac{y_i}{p_i^o}).p = 1 \text{ hoặc } \sum\frac{y_i}{p_i^o} = \frac{1}{p}.$$

Rút ra: $p_m = p = 0{,}4903$ bar $\neq 0{,}7$ bar.

2.1a. Đánh giá lại nhiệt độ điểm sương: Đánh dấu điểm có tọa độ (1°C, 0,4903 bar) trên giản đồ $P - t$ và sau đó qua điểm này vẽ đường song song với đường áp suất. Giao điểm của đường này với đường $P = 0{,}7$ bar sẽ cho đánh giá tốt hơn của điểm sương t : $t = 9{,}5$°C.

2.2a. Áp suất hơi bão hòa của các cấu tử tinh khiết tại nhiệt độ $t = 9{,}5$°C:

$$p_a^o = 2{,}15 \text{ bar};\ p_b^o = 1{,}45 \text{ bar};\ p_c^o = 0{,}375 \text{ bar}.$$

2.3a. Tính nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp theo công thức (1.9):

$$\sum\frac{y_i}{p_i^o} = \frac{1}{p}$$

$$\frac{1}{p_m} = \frac{1}{p} = \frac{0{,}186}{2{,}15} + \frac{0{,}426}{1{,}45} + \frac{0{,}388}{0{,}375} = 1{,}415$$

Tìm được $p_m = 0{,}706$ bar $\approx 0{,}7$ bar (với sai số < 1%).

Vậy nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp hơi $t = 9{,}5$°C.

2.4. Tính thành phần của giọt lỏng đầu tiên:

Từ phương trình cân bằng pha lỏng – hơi của hệ lý tưởng $y_i = \frac{p_i^o}{p}.x_i$

Rút ra: $x_i = \frac{p}{p_i^o}.y_i$

Vậy $x_a = 0{,}186.\frac{0{,}7067}{2{,}15} = 0{,}0611$

$x_b = 0{,}426.\frac{0{,}7067}{1{,}45} = 0{,}2076$

$x_c = 0{,}388.\frac{0{,}7067}{0{,}375} = 0{,}7312$

Và $\sum x_i = x_a + x_b + x_c \approx 1{,}0$

3. Giải ví dụ trên dựa vào phương trình Antoine (phương trình 1.6'):

$$\frac{p_i^o}{bar} = \exp(Ai - \frac{Bi}{t/K + Ci})$$

Tra cứu các hằng số trong phương trình Antoine cho các chất (bảng 1.1):

Cấu tử i	A_i	B_i	C_i
i–butan	9,15169	2133,243	–28,162
n–butan	9,05814	2154,897	–34,420
n–pentan	9,21312	2477,075	–39,945

3.1. Đánh giá nhiệt độ của điểm sương t = 1°C = 274,15°K.

3.2. Áp suất hơi bão hòa của các cấu tử tinh khiết tại t = 1°C:

$$\frac{p_a^o}{bar} = \exp(9{,}15169 - \frac{2133{,}243}{274{,}1528{,}162}) = 1{,}6153$$

$p_a^o = 1{,}6153$ bar; $p_b^o = 1{,}0717$ bar; $p_c^o = 0{,}2558$ bar.

3.3. Tính áp suất của hỗn hợp hơi tại giá trị đánh giá của điểm sương t = 1°C theo công thức (1.9):

$$\frac{1}{p_m} = \frac{0{,}186}{1{,}6153} + \frac{0{,}426}{1{,}0717} + \frac{0{,}388}{0{,}2558} = 2{,}0215$$

Và $p_m = 0{,}4927$ bar $\neq 0{,}7$ bar.

Như vậy đánh giá t = 1°C không phù hợp.

3.1a. Đánh giá lại nhiệt độ điểm sương.

Sự phụ thuộc của nhiệt độ vào áp suất P_m có thể mô tả bằng phương trình Antoine của hợp chất c (cấu tử có nồng độ cao nhất trong hỗn hợp hơi) bằng cách sử dụng hệ số hiệu chỉnh φ_c:

$$\frac{p_m}{bar} = \varphi_c . \exp(A_C - \frac{B_C}{t/K + C_C})$$

Với $$\varphi_C = \frac{p_m}{p_c^0} = \frac{0,4927}{0,2558} = 1,9261$$

Từ phương trình trên rút ra được:

$$\frac{t}{K} = \frac{B_C}{A_C - \ln(P/\varphi_C)} - C_C = \frac{2477,075}{9,2131 - \ln(0,7/1,9261)} + 39,945 = 282,20$$

Vậy $t = 282,2\ ^0K = 9,05\ ^0C$.

3.2a. Áp suất hơi bão hòa của các cấu tử tinh khiết tại $t = 9,05^0C$:

$p_a{}^0 = 2,1261$ bar ; $p_b{}^0 = 1,4352$ bar ; $p_c{}^0 = 0,3635$ bar

3.3a. Áp suất của hỗn hợp hơi p_m tại $t = 9,05^0C$:

$1/p_m = 0,186/2,1262 + 0,426/1,4352 + 0,388/0,3635 = 1,4517$

Và $p_m = 0,6889$ bar $\neq 0,7$ bar. Đánh giá có độ chính xác thấp.

3.1b. Đánh giá lại nhiệt độ điểm sương (lần 2):

Hệ số hiệu chỉnh $\varphi_c = p_m/p_c^0 = 0,6889/\ 0,3635 = 1,8952$

Khi đó:

$$\frac{t}{K} = \frac{2477,075}{9,2131 - \ln(0,7/1,8952)} + 39,945 = 282,579$$

Vậy: $t = 282,579\ ^0K = 9,43\ ^0C$

3.2b. Áp suất hơi bão hòa của các cấu tử tinh khiết tại $t = 9,43^0C$:

$p_a{}^0 = 2,1530$ bar ; $p_b{}^0 = 1,4544$ bar ; $p_c{}^0 = 0,3694$ bar

3.3b. Áp suất của hỗn hợp hơi p_m tại giá trị đánh giá của nhiệt độ điểm sương $t = 9,43^0C$:

$1/p_m = 0,186/2,1530 + 0,426/1,4544 + 0,388/0,3694 = 1,4298$

Vậy $p_m = 0,6994$ bar $\approx 0,7$ bar

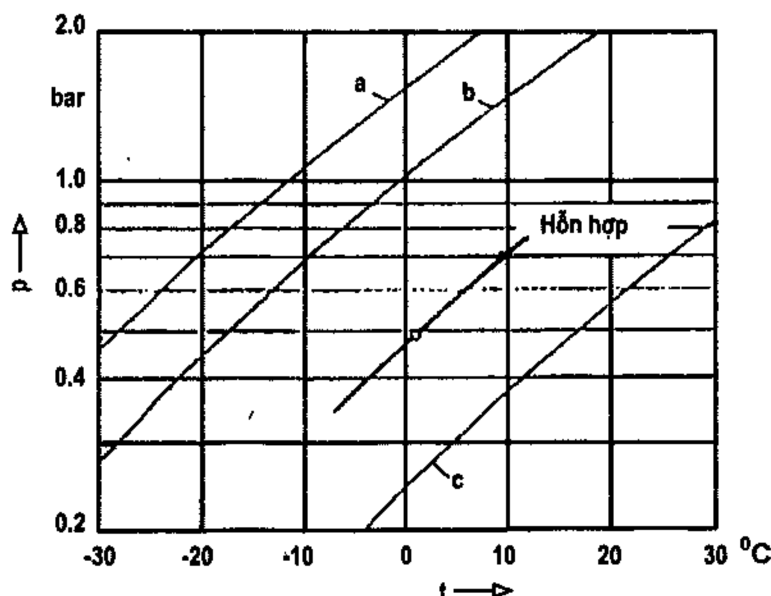
Giá trị $t = 9,43^0C$ là đánh giá có độ chính xác đủ tốt.

3.4. Thành phần của giọt lỏng đầu tiên

$x_a = 0,186.0,6994/2,1530 = 0,0604$

$x_b = 0,426.0,6994/1,4544 = 0,049$

$x_c = 0,388.0,6994/0,3694 = 0,7346$



Hình 1.3. Xác định nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp lý tưởng ba cấu tử i–butan–n–butan–n–pentan tại áp suất P = 0,7 bar

1.2.2. Các trường hợp cân bằng pha lỏng – hơi đặc biệt

Dưới đây sẽ áp dụng các định luật Dalton và định luật Raoult để thể hiện hành vi của ba trường hợp đặc biệt của các hỗn hợp hai cấu tử.

Trường hợp thứ nhất là trường hợp hỗn hợp lý tưởng khi lực tương tác giữa các phân tử cùng một loại *a–a* hoặc *b–b* và giữa các phân tử khác nhau *a–b* là như nhau. Như vậy các phân tử sẽ không phân biệt đâu là các va chạm với các phân tử cùng loại hay khác loại.

Ở trường hợp thứ hai sẽ giả thiết là các phân tử khác nhau sẽ đẩy nhau rất mạnh ở trong pha lỏng và vì vậy chúng không thể trộn lẫn với nhau ở trong pha lỏng (lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau). Kết quả là lỏng sẽ bị phân lớp thành hai pha lỏng, mỗi pha chứa một chất duy nhất.

Ở trường hợp thứ ba, trường hợp ngược lại với trường hợp thứ hai, các phân tử khác nhau sẽ hút nhau rất mạnh và giữa chúng xảy ra phản ứng hóa học để tạo thành hợp chất mới c (phản ứng bất thuận nghịch).

Trong tất cả các trường hợp trên, chất a luôn được coi là cấu tử nhẹ (cấu tử có áp suất hơi cao và nhiệt độ sôi thấp), và chất b là cấu tử nặng (có áp suất hơi thấp và nhiệt độ sôi cao).

Hành vi của hỗn hợp lý tưởng (trường hợp thứ nhất) được thể hiện trên hình 1.1A. Theo định luật Raoult, áp suất riêng phần của cấu tử a, p_a sẽ là hàm tuyến tính của nồng độ x_a trong toàn bộ khoảng $x_a = 0 \div 1{,}0$. Tương tự, áp suất riêng phần của phần tử *b*, p_b cũng sẽ là đường thẳng trong khoảng $x_b = 0 \div 1{,}0$. Theo định luật Dalton, áp suất chung của hệ bằng tổng áp suất riêng phần của các cấu tử ($p_a + p_b$). Áp suất chung của hệ lý tưởng cũng sẽ là một đường thẳng chạy từ p_a^0 đến p_b^0.

Trường hợp hai được thể hiện trên hình 1.1B. Trong pha hơi, các cấu tử *a* và *b* được giả thiết có hành vi lý tưởng, nhưng ở trong pha lỏng chúng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau. Như vậy ở trường hợp này, áp suất riêng phần của các cấu tử sẽ luôn bằng áp suất hơi bão hòa của chính các phần tử

đó $(p_i = p_i^0)$ vì ở trong hệ chúng luôn tồn tại ở dạng lỏng tinh khiết. Chính vì vậy, trên giản đồ p–x của hình 1.1B, áp suất riêng phần của cấu tử a và của cấu tử b là các đường thẳng nằm ngang $(p_a = p_a^0 = const. p_b = p_b^0 = const)$. Áp suất của hệ trong phương trình này sẽ cao hơn áp suất hơi bão hòa của các cấu tử tinh khiết. Trong trường hợp, này do áp suất của pha hơi tăng lên nên nhiệt độ sôi của hỗn hợp hai pha lỏng sẽ giảm xuống. Thành phần của pha hơi sẽ luôn bằng $y_a = p_a/(p_a + p_b)$ và như vậy sẽ không phụ thuộc vào nồng độ của pha lỏng. Nhận xét này có thể thấy rõ ràng trên đồ thị $y - x$ của hình 1.1B. Đường điểm sương sẽ là một phần của đường áp suất hơi của các cấu tử tinh khiết. Đường cân bằng pha sẽ cắt đường chéo của đồ thị y–x và tại giao điểm này nồng độ của các cấu tử ở trong pha hơi và trong pha lỏng sẽ bằng nhau (điểm đẳng phí).

Cho các hỗn hợp lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau sẽ dễ dàng thiết lập được phương trình cho hệ số hoạt độ γ_i. Do áp suất riêng phần của cấu tử (i) trong trường hợp này luôn bằng áp suất hơi bão hòa của cấu tử này nên phương trình Raoult cho dung dịch không lý tưởng có dạng:

$$p_i = p_i^0 = p_i^0.\gamma_i.x_i \qquad \text{hoặc} \qquad \gamma_i = \frac{1}{x_i} \tag{1.10}$$

Như vậy, do $x_i < 1,0$ nên hệ số hoạt độ $\gamma_i > 1$ và sẽ nằm trong khoảng từ $\gamma_i = 1,0$ (nếu $x_i = 1,0$) đến $\gamma_i = \infty$ (nếu $x_i = 0$).

Đối với các hỗn hợp lỏng thực, các cấu tử a và b luôn có một lượng nhỏ tan lẫn vào nhau, nên hệ số hoạt độ của dung dịch vô cùng loãng γ_i^∞ (tại $x_i = 0$) sẽ là một đại lượng hữu hạn. Hệ số hoạt độ vô cùng loãng γ_i^∞ sẽ phụ thuộc vào lực tương tác giữa các cấu tử của hỗn hợp. Độ lớn của hệ số này γ_i^∞ sẽ cho biết mức độ không lý tưởng của hỗn hợp lỏng. Những thông tin về hệ số hoạt độ γ_i^∞ sẽ rất hữu ích ở những bước đầu tiên của quá trình thiết kế.

Trường hợp 3 được thể hiện trên hình 1.1C. Ở trường hợp này, hai cấu tử a và *b* được giả thiết hút nhau rất mạnh và giữa chúng xảy ra phản ứng hóa học. Ở đây cũng giả thiết sản phẩm *c* tạo thành sau phản ứng có áp suất hơi rất thấp $(p_c^0 \cong 0)$. Nếu như hỗn hợp chứa nhiều cấu tử a thì toàn bộ chất b sẽ tác dụng với chất a để tạo thành c. Như vậy hỗn hợp sau phản ứng chỉ gồm *a* và *c* và không có cấu tử *b* ở trong hỗn hợp. Tương tự, nếu hỗn hợp chứa nhiều cấu tử *b*, thì hỗn hợp sau phản ứng chỉ gồm *b* và *c* và không có cấu tử *a*. Nếu như lượng cấu tử *a* và *b* trong hỗn hợp tương ứng với các hệ số tỷ lượng (x^*) thì hỗn hợp lỏng sau phản ứng chỉ chứa duy nhất cấu tử *c*.

Giả thiết định luật Raoult đúng cho cả cấu tử a và c. Khi đó áp suất riêng phần p_a của cấu tử a sẽ tuyến tính trong khoảng nồng độ từ $x_a = 1$ đến $x_a = x^*$ (tương ứng trong khoảng áp suất $p_a^0 - p_b^0 = 0$). Khi giả thiết $p_c^0 \cong 0$, thì hơi ở trạng thái cân bằng cho trường hợp hỗn hợp giàu cấu tử a sẽ chỉ chứa cấu tử a. Tương tự, pha hơi ở trạng thái cân bằng cho trường hợp hỗn hợp giàu cấu tử b, cũng sẽ chỉ chứa cấu tử *b*. Tại nồng độ tương ứng với các hệ số tỷ lượng x^* nhiệt độ sôi của hỗn hợp sẽ rất cao do theo giả thiết cấu tử c có áp suất hơi thấp. Trên đồ thị $y - x$ (hình 1.1C) đường cân bằng sẽ cắt đường chéo của đồ thị. Tại giao điểm này nồng độ $y = x$ (hoặc $y - x = 0$). Hệ số hoạt độ γ_i của cả hai cấu tử ở trong hỗn hợp đều nhỏ hơn 1 và nằm trong khoảng 0 ÷ 1.

Ba trường hợp đặc biệt được mô tả ở trên là các trường hợp giới hạn và có thể rất ít khi gặp trong thực tế. Tuy nhiên, đây là các trường hợp rất hữu ích cho mục đích hiểu các nguyên lý cơ sở của cân bằng pha lỏng – hơi.

Ví dụ 1.3

Nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng hai cấu tử hoàn toàn không tan lẫn vào nhau.

Hãy xác định nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng: Nước (a) và Toluen (b) tại áp suất p = 1 bar.

Bài giải:

Hỗn hợp nước – toluen có thể coi là hỗn hợp lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau. Khi đó $p_a = p_a^0$; $p_b = p_b^0$ và

$$p_a + p_b = p_a^0 + p_b^0 = p = 1 \text{ bar}.$$

Từ hình 1.4 tìm được t = 83,7°C, p_a = 0,555 bar, p_b = 0,445 bar.

Thành phần của bọt hơi đầu tiên:

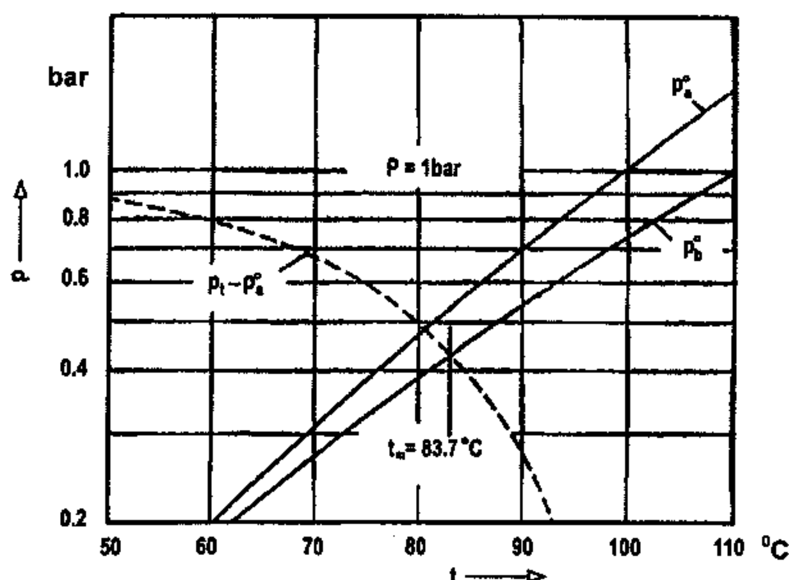
$$y_a = p_a/p = 0{,}555/1 = 0{,}555$$

$$y_b = p_b/p = 0{,}445/1 = 0{,}445.$$

Khi hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau thì các bọt hơi sẽ được tạo thành ở bề mặt phân chia pha lỏng – lỏng vì chỉ khi đó cả hai pha lỏng mới có thể cùng góp phần tạo ra các bọt hơi.

1.3. XÁC ĐỊNH CÂN BẰNG PHA LỎNG – HƠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Những phát hiện thực nghiệm liên quan đến cân bằng pha lỏng – hơi của hệ hai và ba cấu tử sẽ được thảo luận ở phần dưới đây.



Hình 1.4. Xác định nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng hai cấu tử hoàn toàn không pha lẫn vào nhau Nước – Toluen

1.3.1. Cân bằng pha lỏng – hơi của hỗn hợp hai cấu tử

Cân bằng pha lỏng – hơi của hỗn hợp hai cấu tử a và b đo tại áp suất trong bình được thể hiện trên hình 1.5 (Mersmann 1980).

Ở hàng trên cùng, áp suất chung và áp suất riêng phần của hệ được thể hiện ở dạng hàm số của nồng độ phần mol x_a của cấu tử a ở trong pha lỏng tại nhiệt độ không đổi. Do chất a là chất dễ bay hơi hơn chất b nên sẽ có áp suất hơi cao hơn và nhiệt độ sôi thấp hơn.

Ở hàng thứ hai, nhiệt độ sôi và nhiệt độ điểm sương được thể hiện ở dạng hàm số của nồng độ của lỏng hoặc của hơi tại áp suất không đổi.

Ở hàng thứ ba, nồng độ của cấu tử a trong pha hơi y_a được thể hiện ở dạng hàm số của nồng độ của cấu tử này trong pha lỏng x_a tại áp suất không đổi.

Ở hàng thứ tư, các hệ số hoạt độ γ_a và γ_b được thể hiện ở dạng các hàm số của nồng độ.

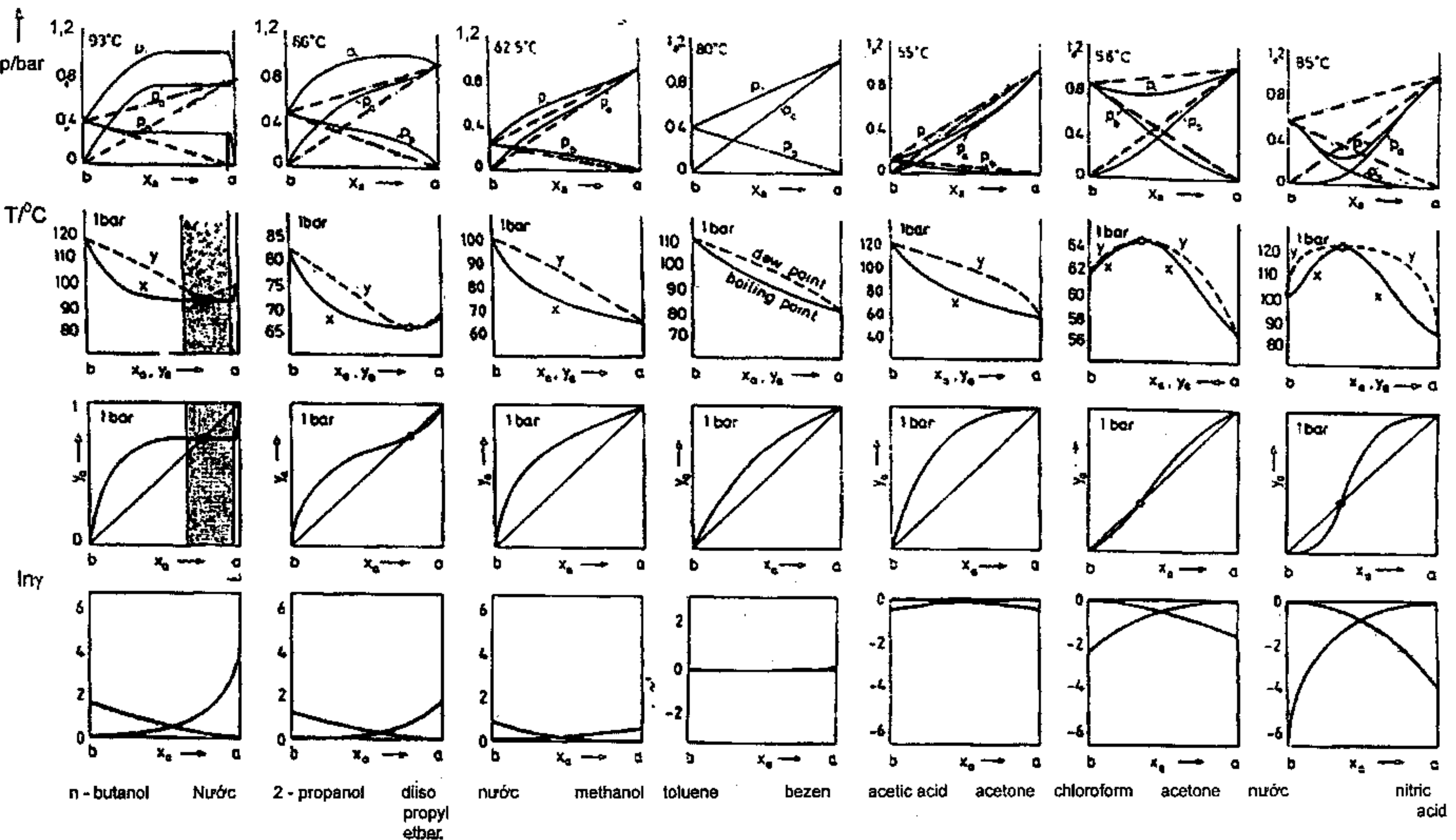
Sự khác nhau đáng kể trong hành vi của các hệ hai cấu tử ở trạng thái cân bằng pha là do sự khác nhau của các lực tương tác giữa các loại phân tử *a* và *b*. Đối với các hỗn hợp trong đó các phân tử a và b đẩy nhau sẽ được thể hiện ở phần bên trái của hình 1.5. Ở các trường hợp này, áp suất riêng phần của cả hai chất p_i đều tăng lên. Sự gia tăng áp suất hơi này sẽ làm cho nhiệt độ sôi giảm xuống. Ở hệ 1–Butanol–Nước, lực đẩy giữa các phân tử lớn đến mức pha lỏng sẽ bị phân thành hai lớp ở vùng nồng độ trung bình.

Các hỗn hợp lỏng hai cấu tử được thể hiện ở phần bên phải của hình 1.5 lại có hành vi đối lập hoàn toàn với các trường hợp ở phần bên trái của hình 1.5. Trong các trường hợp này, các phân tử a và b hút nhau và có xu thế tạo thành các phức chất. Điều này sẽ dẫn đến việc giảm áp suất riêng phần p_i của các cấu tử, và vì vậy sẽ làm tăng nhiệt độ sôi. Trong trường hợp hỗn hợp lỏng Benzen–Toluen được thể hiện ở phần giữa của hình 1.5, lực tương tác giữa các phần tử a và b là tương tự như lực tương tác giữa các phân tử a với *a* và b với *b*. Trong trường hợp này, các phần tử sẽ không "nhận thấy" sự khác nhau khi va chạm với phân tử cùng loại hay khác loại. Những hỗn hợp như trên được gọi là các hỗn hợp lý tưởng và cân bằng pha lỏng – hơi của các hệ này sẽ được thể hiện bằng các phương trình rất đơn giản.

Các điều kiện tại đó nồng độ của pha lỏng và pha hơi bằng nhau ($y = x$) sẽ rất quan trọng. Những hỗn hợp có các điều kiện trên được gọi là các hỗn hợp "đẳng phí" (tiếng Hy Lạp có nghĩa là: các hỗn hợp không thay đổi nồng độ khi sôi). Các hỗn hợp đẳng phí có thể có nhiệt độ sôi cực tiểu hoặc cực đại. Trong hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi cực tiểu (hỗn hợp đẳng phí cực tiểu), các phân tử đẩy nhau. Trong khi đó, trong hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi cực đại (hỗn hợp đẳng phí cực đại), các phân tử lại hút nhau. Nếu trong khoảng nồng độ mà hai chất lỏng không tan lẫn vào nhau xuất hiện hỗn hợp đẳng phí, thì do lỏng sẽ bị phân lớp thành hai pha lỏng nên sẽ tạo thành hỗn hợp đẳng phí dị thể. Hỗn hợp đẳng phí dị thể luôn là hỗn hợp đẳng phí cực tiểu. Bảng 1.2 dẫn một số ví dụ về các hỗn hợp hai cấu tử có tạo thành các hỗn hợp đẳng phí.

Hỗn hợp của các cấu tử có nhiệt độ sôi gần nhau luôn có xu thế tạo thành hỗn hợp đẳng phí khi cấu trúc hoá học của các cấu tử khác nhau. Hỗn hợp hai cấu tử với hai điểm đẳng phí (một điểm cực tiểu và một điểm cực đại) rất ít gặp trong thực tế (ví dụ, hỗn hợp Perfluorobenzen–Benzene).

Ngoài nồng độ, áp suất cũng có ảnh hưởng nhiều đến cân bằng pha lỏng– hơi của các hỗn hợp. Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng pha lỏng – hơi của hỗn hợp Nitơ–Mêtan được thể hiện trên hình 1.6A. Ở áp suất cao, sự khác nhau của nồng độ pha hơi y và nồng độ pha lỏng x sẽ giảm đáng kể. Khi áp suất vượt quá áp suất tới hạn của các chất tinh khiết, thì các chất trên sẽ không thể hóa lỏng được nữa (vùng siêu tới hạn). Tuy nhiên, hỗn hợp hơi ở vùng siêu tới hạn sẽ bị phân lớp thành hai pha (xem hình 1.6B). Vùng trong đó xảy ra sự phân lớp thành hai pha hơi được giới hạn bởi đường cong áp suất hội tụ. Đường cong này chính là quỹ tích của các điểm tới hạn của hỗn hợp hai cấu tử. Đường cong áp suất hội tụ điển hình thường có điểm cực đại.



Hình 1.5. Cân bằng pha lỏng – hơi của bảy hệ hai cấu tử [Mersmann 1980].

Chất a dễ bay hơi hơn chất b.

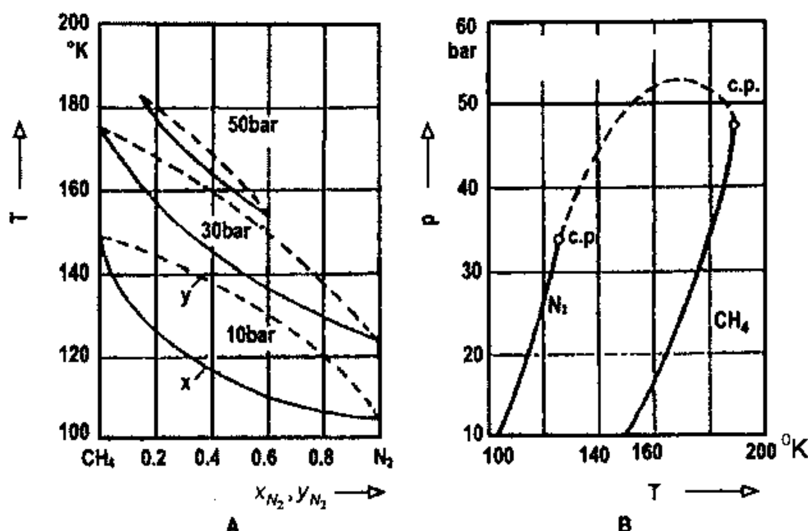
Đường gạch gạch ở hàng trên cùng: biểu diễn hành vi của hệ lý tưởng. Nhiệt độ và nồng độ của pha hơi (các hàng ở giữa) đo tại áp $P = 0,1$ MPa. Vùng bôi đen: vùng không tan lẫn của các pha lỏng. Các điểm đẳng phí được thể hiện bằng các vòng tròn "o". p_a, p_b – áp suất riêng phần của cấu tử a và b. $x_a\ y_a$ – nồng độ phần mol của cấu tử a trong pha lỏng và pha hơi.

Bảng 1.2. Một số hỗn hợp hai cấu tử có điểm đẳng phí [Horsley 1973; Gmehling et al. 1977; Weast et al. 1986]

Công thức	*Tên*	*Tsôi, °C*	*Công thức*	*Tên*	*Số liệu đẳng phí*			
					Tsôi, °C	*x_a, %mol*	*Tsôi, °C*	*Kiểu*
H_2O	Nước	100	HBr	Hydrobromic acid (a)	–67	16,7	126	max
			HCl	Hydrocloric acid (a)	–85	11.1	108.6	max
			HNO_3	Nitríc acid (a)	86	38.3	121	max
			$CHCl_3$	Chloroform (a)	61.2	83.9	56.12	hetero
			CH_2Cl_2	Dichloromethane(a)	40.1	93.3	38.1	hetero
			CH_3NO_2	Nitromethane(b)	101.2	51.1	83.6	hetero
			C_2H_6O	Ethanol (a)	78.3	90.4	78.2	min
			$C_3H_6O_2$	Methylacetate(a)	57	87.2	56.4	min
			C_3H_8O	n–propyl alcohol(a)	97.3	42.2	87.8	min
			$C_4H_6O_2$	Methyl arcylate (a)	80	72.9	71	min
			C_4H_8O	Tetrahydrofurane (a)	66	81.7	64	min
			C_4H_8O	2–butanone (a)	79.6	66.2	73.4	min
			C_4H_8O	Butyraldehyde (a)	74	79.6	68	min
			$C_4H_8O_2$	Dioxane (b)	101.3	51.7	87.8	min

			$C_4H_8O_2$	ethyl acetate (a)	77.1	68.2	70.4	hetero
			$C_4H_{10}O$	butyl alcohol (b)	117.4	75.2	92.7	hetero
			$C_4H_{10}O_2$	2–ethoxyethanol (b)	135.1	92.5	99.4	min
			C_5H_5N	pyridine (b)	115	76.8	94	min
			$C_5H_{12}O$	ethyl propyl ether (a)	63.6	83.1	59.5	hetero
			C_6H_6	benzene (a)	80.2	70.4	69.3	hetero
			C_7H_8	toluene (b)	110.7	55.6	84.1	hetero
$CHCl_3$	chloroform	61.2	CH_4O	methanol (b)	64.7	65.0	53.4	min
			C_2H_6O	ethanol (b)	78.3	83.7	59.4	min
			C_3H_6O	acetone (a)	56.1	36.7	64.4	max
CH_4O	methanol	64.7	CH_2Cl_2	dichloromethane (a)	40.1	70.5	37.8	min
			C_3H_6O	acetone (a)	56.2	80.2	55.5	min
			C_4H_8O	2–butanone (b)	79.6	84	63.5	min
			$C_4H_8O_2$	ethyl acetate (b)	77.1	69.9	62.3	min
			C_6H_6	benzene (b)	80.2	61	57.5	min
			C_7H_8	toluene (b)	110.7	86.5	63.8	min
			C_7H_{16}	n–heptane (b)	98.5	76.5	59.1	min
			C_8H_{18}	n–octane (b)	125.6	90.2	63	min

C_2H_6O	ethanol	78.3	$C_4H_6O_2$	methylacrylate (b)	80	57.5	73.5	min
			C_4H_8O	2–butanone (b)	79.6	50.0	74	min
			$C_4H_8O_2$	ethylacetate (a)	77	53.8	71.8	min
			$C_4H_{10}O_2$	eth.methoxymeth (a)	65.9	77	64	min
			$C_5H_{12}O$	ethylpropylether (a)	63.6	61	61.2	min
			C_6H_{14}	n–hexane (a)	68.7	66.5	58.4	min
			C_7H_8	toluene (b)	110.7	81	76.7	min
C_3H_6O	acetone	56.2	C_6H_{12}	cyclohexane (b)	80.8	74.6	53	min
			C_6H_{14}	hexane (b)	68.9	68.1	49.8	min
			C_7H_{16}	heptane (b)	98.4	93.6	55.9	min
$C_4H_{10}O_2$	2–ethoxyethanol	135.1	C_8H_{10}	ethylbenzene (b)	136.2	56.9	127.1	min
			C_8H_{18}	octane (a)	125.8	61	116.1	min
C_5H_5N	Pyridine	115	C_7H_8	toluene (b)	110.7	75.3	110.1	min
			C_8H_{18}	n–octane (b)	125.8	<92.9	112.8	min
C_6H_6	Benzene	80,2	C_3H_8O	2–propanol (b)	82.5	61	71.8	min
			C_6H_{12}	cyclohexane (b)	80.8	53	77.6	min



Hình 1.6. Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng pha của hệ Nitơ – Mêtan

(A)– đường nhiệt độ sôi (——) và đường nhiệt độ ngưng tụ (– – – –) của hỗn hợp Nitơ–Mêtan.

x_{N_2}, y_{N_2} *: – nồng độ phần mol của nitơ ở trong hỗn hợp lỏng và hỗn hợp hơi.*

(B) – Các điểm tới hạn của Nitơ (a), Metan (b) và của hỗn hợp Nitơ – Mêtan

(– – – – : đường cong áp suất hội tụ); c.p: áp suất hội tụ.

1.4. CÂN BẰNG PHA LỎNG – HƠI CỦA HỖN HỢP BA CẤU TỬ

Cân bằng pha lỏng– hơi của hệ ba cấu tử sẽ rất thuận tiện khi được thể hiện trên đồ thị tam giác. Trên đồ thị này, ba đỉnh của tam giác sẽ biểu diễn các cấu tử *a*, *b* và c tinh khiết, còn các điểm trên cạnh của tam giác biểu diễn các hỗn hợp hai cấu tử. Các điểm nằm trong diện tích của tam giác sẽ biểu diễn các hỗn hợp ba cấu tử.

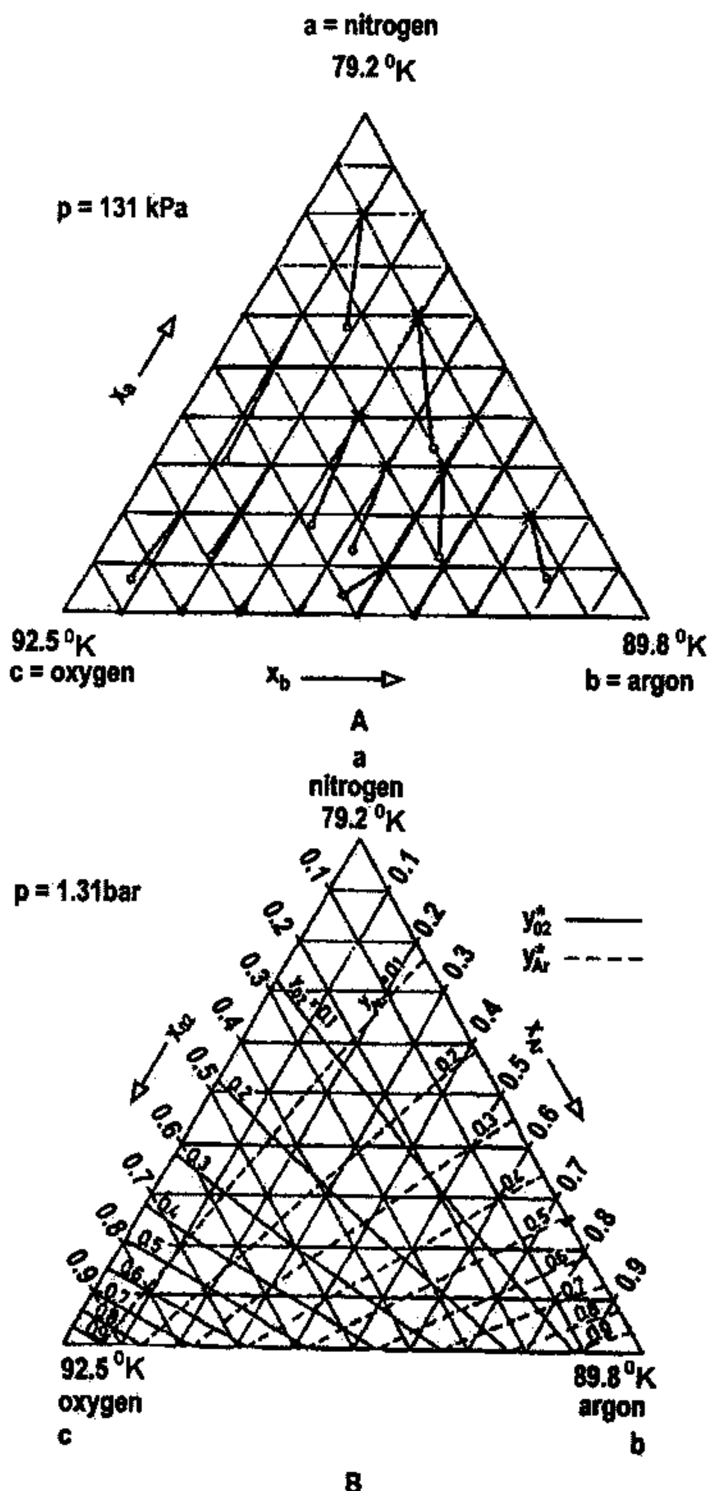
1.4.1. Biểu diễn cân bằng pha lỏng – hơi bằng mạng lưới các giá trị $x – y^*$

Để biểu diễn cân bằng pha lỏng – hơi trên đồ thị tam giác có thể đánh dấu các giá trị x và tương ứng với nó là giá trị nồng độ y^* cân bằng ở trong pha hơi sau đó nối các cặp giá trị này bằng các đường thẳng (hình 1.7A).

Trên hình 1.7B, nồng độ phần mol của cấu tử i trong lỏng x_i được biểu diễn ở dạng lưới cơ sở, còn nồng độ phần mol ở trong pha hơi y_i^* cân bằng với pha lỏng được biểu diễn ở dạng các đường cong tham số. Đối với các hỗn hợp lý tưởng, khi hệ số bay hơi tương đối α_{iK} là hằng số thì đường cong tham số trở thành các đường thẳng. Tuy nhiên, đối với các hỗn hợp không lý tưởng, các đồ thị trên không phải là các đường thẳng và toàn bộ phần thể hiện trên đồ thị tam giác sẽ bị rối và dễ bị nhầm lẫn. Ngoài ra, bằng cách thể hiện cân bằng pha lỏng – hơi như trên, các điểm cân bằng pha (rất quan trọng đối với quá trình chưng cất) sẽ rất khó nhận biết.

1.4.2. Bề mặt nhiệt độ sôi của hỗn hợp ba cấu tử

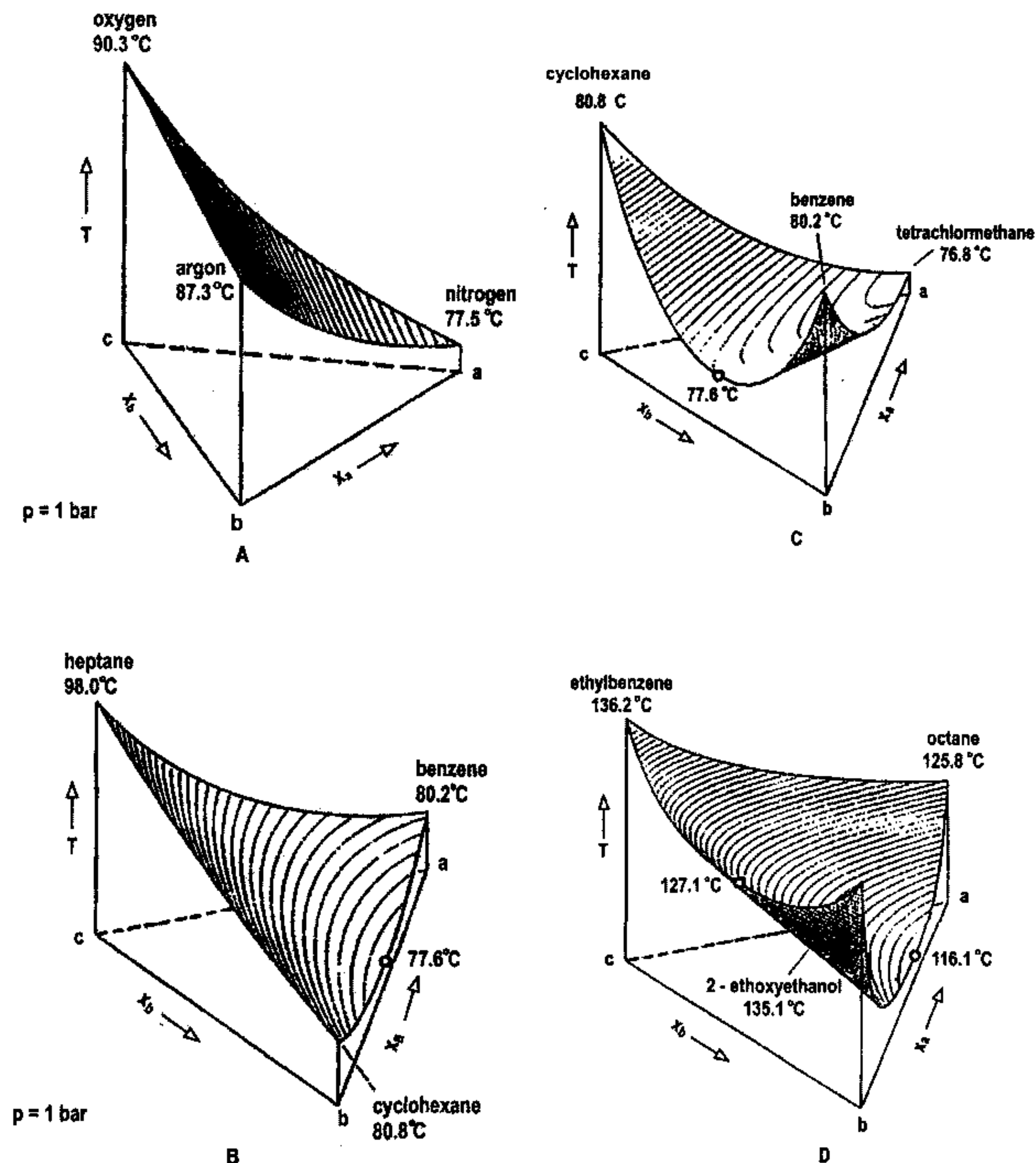
Để hiểu tốt hơn về cân bằng pha lỏng – hơi của hệ ba cấu tử có thể sử dụng các thông tin về nhiệt độ sôi của các hệ này như một hàm số của nồng độ tại áp suất không đổi P = const.



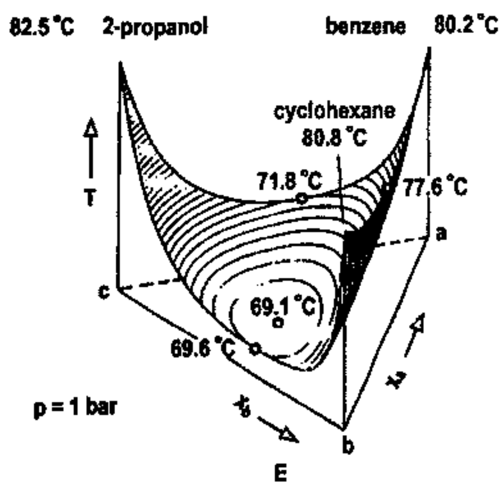
Hình 1.7. Biểu diễn cân bằng pha lỏng – hơi của hệ ba cấu tử trên đồ thị tam giác

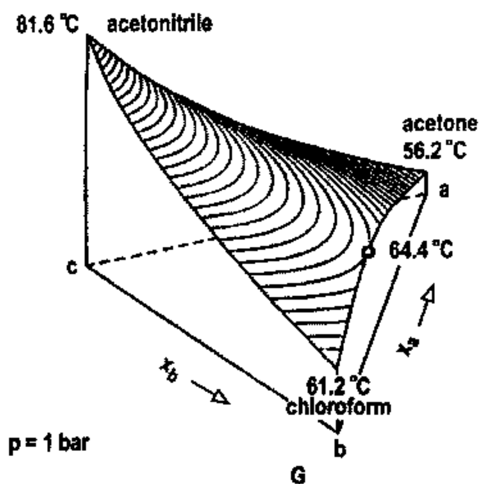
*(A) – Nồng độ của pha lỏng và pha hơi được đánh dấu trên đồ thị tam giác (o – nồng độ phần mol của lỏng. *– nồng độ phần mol của hơi). Các cặp điểm được nối bằng đoạn thẳng. (B)– mạng các đường thẳng chia đều tam giác dùng để biểu diễn nồng độ của pha lỏng x_a, x_b và x_c. Các đường thẳng đậm (———) và các đường gạch (– – – –) biểu diễn nồng độ cân bằng của Oxy y^*_{02} và của Argon y^*_{Ar} trong pha hơi. Các đỉnh của tam giác thể hiện nhiệt độ sôi của các cấu tử tinh khiết.*

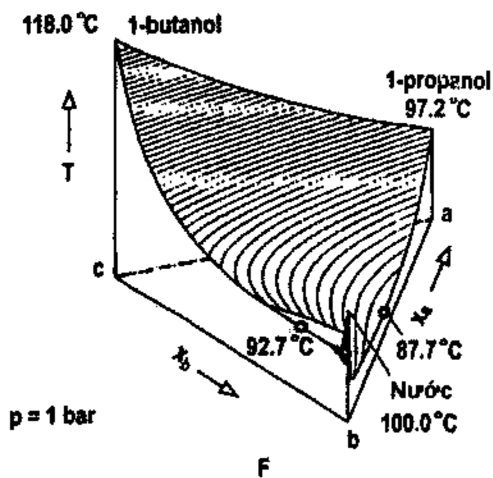
Hình 1.8 thể hiện không gian ba chiều bề mặt nhiệt độ sôi của tám hệ ba cấu tử. Đại đa số các số liệu của các hệ biểu diễn trên hình 1.8 được tính theo phương trình của Wilson với các thông số của các chất được tra cứu trong [Gmehling et al. 1977].

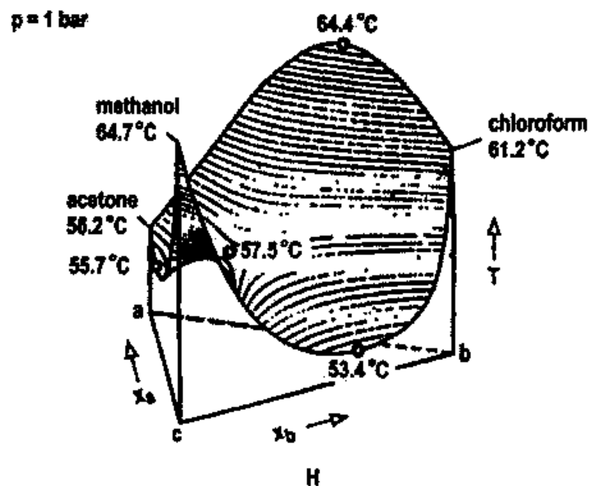


Hình 1.8. Bề mặt nhiệt độ sôi của tám hệ ba cấu tử tại áp suất p = const.
Nhiệt độ sôi được thể hiện ở dạng hàm số của nồng độ x_i. Kí hiệu "o" – điểm đẳng phí

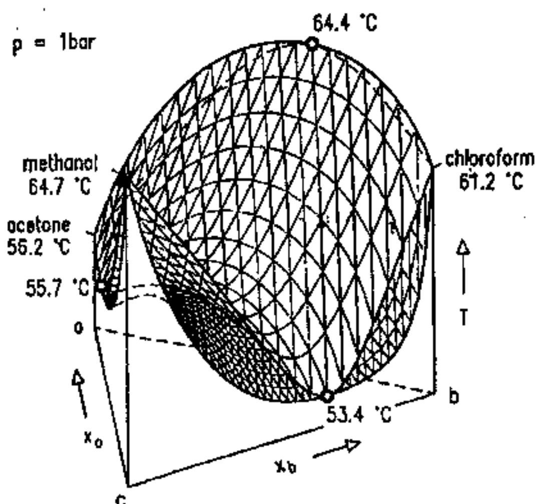








Hình 1.8 (tiếp theo)



Hình 1.9. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp Axêton – Clorophóc – Mêtanol là hàm số của nồng độ x_i của pha lỏng tại p = 1,013 bar

Hình 1.8A biểu diễn bề mặt nhiệt độ sôi của hệ hầu như là lý tưởng Nitơ – agôn – Ôxy. Trên các cạnh của tam giác (tam giác biểu diễn nồng độ của hỗn hợp ba cấu tử) có thể thấy rất rõ hành vi của các hỗn hợp hai cấu tử. Hỗn hợp của ba cấu tử trên có bề mặt nhiệt độ sôi tương tự như sườn của một quả núi. Điểm cao nhất (điểm píc) của bề mặt này chính là vị trí của cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất *c* (ở đây là ôxy), và điểm thấp nhất của bề mặt này nằm tại vị trí của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất *a* (ở đây là nitơ).

Hình 1.8B biểu diễn bề mặt nhiệt độ sôi của hỗn hợp ba cấu tử khi cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a và cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian b tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực tiểu. Đường cong nhiệt độ sôi của hỗn hợp hai cấu tử *a–b* sẽ có điểm cực tiểu. Hệ quả là trên bề mặt nhiệt độ sôi của hỗn hợp ba cấu tử sẽ tạo thành một thung lũng chạy từ điểm đẳng phí lên phía trên. Sườn dốc về hai phía của thung lũng sẽ có điểm chung cao nhất và điểm chung thấp nhất. Thực tế này có vai trò rất quan trọng đối với quá trình chưng cất dùng để tách hỗn hợp.

Hình 1.8C biểu diễn bề mặt nhiệt độ sôi của hỗn hợp ba cấu tử khi cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian b và cấu tử có nhiệt độ sôi cao c tạo thành hỗn hợp đẳng phí. Trường hợp này khác nhiều so với hai trường hợp kể trên. Ở đây cũng hình thành thung lũng trên bề mặt nhiệt độ sôi và thung lũng này sẽ chạy từ điểm đẳng phí về phía cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a. Sườn dốc về hai phía của thung lũng có các điểm píc khác nhau và đây là điểm khác biệt quan trọng so với trường hợp trên hình 1.8B.

Hình 1.8D cũng thể hiện trường hợp tương tự như hình 1.8C. Ở trường hợp này, hệ tạo thành hai điểm đẳng phí hai cấu tử và các điểm đẳng phí này được nối với nhau bằng một thung lũng có các điểm píc khác nhau.

Hình 1.8E biểu diễn bề mặt nhiệt độ sôi của hỗn hợp ba cấu tử khi hỗn hợp này tạo thành ba hỗn hợp đẳng phí cực tiểu hai cấu tử. Ngoài ra, hỗn hợp này cũng tạo một hỗn hợp đẳng phí cực tiểu ba cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất trong hệ. Hệ này sẽ có bề mặt nhiệt độ sôi có ba thung lũng. Từng thung lũng sẽ chạy từ điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử xuống điểm đẳng phí cực tiểu ba cấu tử. Các thung lũng này sẽ chia hỗn hợp thành ba vùng với các điểm píc khác nhau.

Hình 1.8F biểu diễn bề mặt nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng ba cấu tử bị phân lớp một phần thành hai lớp lỏng. Ở trường hợp này ngoài điểm đẳng phí dị thể ở trong vùng hai pha lỏng, còn có điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử *a–b*. Trên bề mặt nhiệt độ sôi của hệ, có một thung lũng được bao quanh bởi hai sườn dốc có các điểm píc khác nhau và thung lũng này chạy từ điểm đẳng phí này đến điểm đẳng phí kia. Thung lũng sẽ được mở rộng ra thành vùng bằng phẳng ở trong vùng không tan lẫn của lỏng.

Hình 1.8G là trường hợp hỗn hợp ba cấu tử tạo điểm đẳng phí cực đại hai cấu tử *a* và *b*. Trên bề mặt nhiệt độ sôi sẽ có một sống núi chạy xuống phía dưới đến điểm đẳng phí. Hỗn hợp ba cấu tử trong trường hợp này sẽ bị sống núi chia làm hai vùng. Cả hai vùng này có một điểm píc chung, nhưng có các điểm thấp nhất khác nhau tại các góc *a* và *b*.

Hình 1.8H là trường hợp hỗn hợp ba cấu tử rất phức tạp. Hỗn hợp này tạo hai điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử và một điểm đẳng phí cực đại hai cấu tử. Trên bề mặt nhiệt độ sôi của hệ tạo thành một thung lũng chạy từ một điểm đẳng phí cực tiểu đến điểm đẳng phí cực tiểu kia. Ngoài ra trên bề mặt này cũng có một sống núi nối cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất với điểm đẳng phí cực đại hai cấu tử. Tại điểm giao nhau giữa thung lũng và sống núi sẽ có điểm đẳng phí ba cấu tử và điểm này được gọi là điểm "đẳng phí yên ngựa".

Bề mặt nhiệt độ điểm sương của các hệ cũng có thể biểu diễn một cách tương tự. Hình 1.9 biểu diễn bề mặt nhiệt độ điểm sương và phần trông thấy của bề mặt nhiệt độ sôi (nằm phía dưới bề mặt nhiệt độ điểm sương) của hệ Axêtôn – Clorôphoóc – Mêtanol. Bề mặt nhiệt độ điểm sương sẽ tiếp xúc với bề mặt nhiệt độ sôi tại các vị trí của các cấu tử tinh khiết và tại các điểm đẳng phí. Tại các thung lũng và sống núi, khoảng cách giữa nhiệt độ điểm sương và nhiệt độ sôi sẽ đạt cực tiểu cục bộ nhưng khác không.

Đồ thị vẽ phối cảnh như trên các hình 1.8 cho thấy rất rõ ràng là các hỗn hợp ba cấu tử rất khác nhau. Sự tồn tại của các điểm đẳng phí hai cấu tử luôn dẫn đến việc tạo thành các thung lũng và các sống núi trên bề mặt nhiệt độ sôi. Các thung lũng và các sống núi sẽ đóng vai trò quan trọng bậc nhất đối với quá trình chưng cất và các thung lũng cũng như các sống núi này sẽ được bao quanh bởi các sườn dốc với các điểm píc và các điểm lõm trên bề mặt của nhiệt độ sôi.

1.5. XÁC ĐỊNH CÂN BẰNG PHA LỎNG – HƠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SỬ DỤNG HỆ SỐ CÂN BẰNG PHA K

Để biểu diễn cân bằng pha lỏng – hơi có thể sử dụng một số các phương pháp khác nhau. Đối với hệ nhiều cấu tử, để biểu diễn cân bằng pha lỏng – hơi thường sử dụng phương pháp hệ số K (các giá trị K). Trong khi cho các hỗn hợp hai cấu tử sẽ thuận tiện hơn nếu cân bằng pha lỏng – hơi được biểu diễn bằng đường cong cân bằng pha với hệ số bay hơi tương đối α không phụ thuộc vào nhiệt độ. Đối với hệ ba cấu tử, cân bằng pha lỏng – hơi thường được biểu diễn bằng các đường chưng cất.

1.5.1. Hệ số cân bằng pha K

Hệ số cân bằng pha lỏng – hơi của cấu tử i K_i thường được sử dụng để thể hiện các số liệu cân bằng pha (đặc biệt cho trường hợp hỗn hợp nhiều cấu tử). Hệ số K_i được định nghĩa như sau:

$$K_i = y_i^* / x_i \tag{1.11}$$

Do tại trạng thái cân bằng pha:

$$p_{iv} = p_{iL} \quad \text{hoặc} \quad y_i p_t = x_i p_i^0 \tag{1.12}$$

nên từ đây rút ra được:

$$K_i = p_i^0 / p_t \quad \text{hoặc} \quad K_i = (p_i^o.y_i) / p_t \tag{1.13}$$

Tương tự, ở áp suất cao hơn áp suất tới hạn khi sử dụng định luật Henry sẽ nhận được:

$$K_i = H_{ij} / P_t \quad \text{hoặc} \quad K_i = (H_{ij}.y_i) / p_t \tag{1.14}$$

Cả hai đại lượng p_i^0 và hệ số Henry H_{ij} đều phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Tại áp suất cao trong các phương trình trên thay cho áp suất p phải sử dụng đại lượng phugát.

Như vậy để sử dụng được các biểu thức dùng cho hệ số cân bằng pha K_i cần phải biết nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng và nhiệt độ điểm sương của hỗn hơi. Nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng có thể xác định dựa vào biểu thức sau:

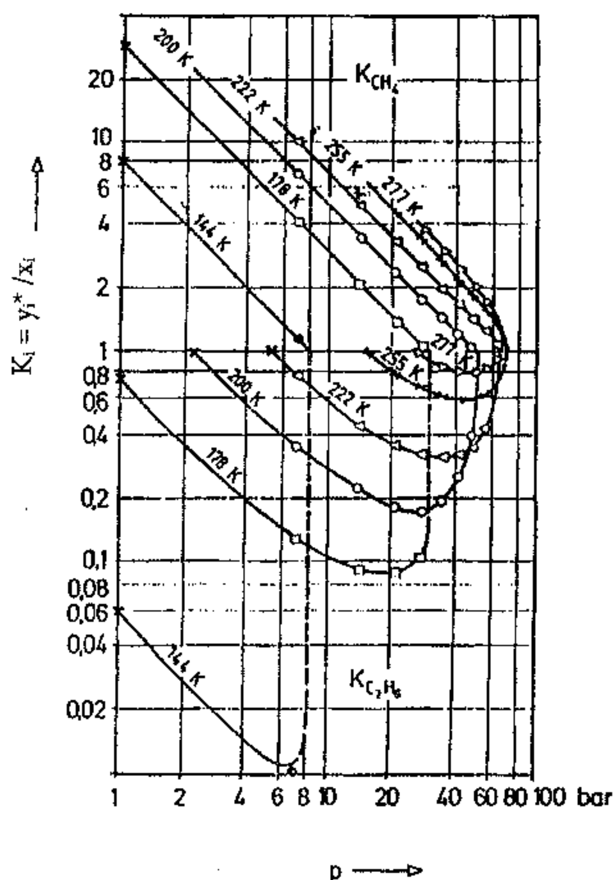
$$\Sigma y^* = \Sigma K_i x_i = 1 \tag{1.15}$$

Trong khi đó, để xác định nhiệt độ điểm sương có thể sử dụng phương trình:

$$\Sigma y^* / K_i = 1 \tag{1.16}$$

Hình 1.10 biểu diễn đồ thị của hệ số *K* phụ thuộc vào áp suất của hệ hai cấu tử Mêtan – Êtan tại hai nhiệt độ khác nhau [Foerg and Stichlmair 1969]. Trong vùng áp suất khi định luật Dalton có thể áp dụng được, đồ thị của hệ số *K* là một đường thẳng với hệ số góc bằng –1 trên hệ trục tọa độ loga. Ở vùng áp suất cao hơn, các đồ thị của các giá trị *K* lệch khỏi đường thẳng và cuối cùng hội tụ về giá trị 1. Áp suất tại đó các đường giá trị K hội tụ về giá trị 1 được gọi là "áp suất hội tụ". Đây chính là áp suất tới hạn của hỗn hợp và áp suất này có thể cao hơn nhiều so với áp suất tới hạn của các cấu tử tinh khiết.

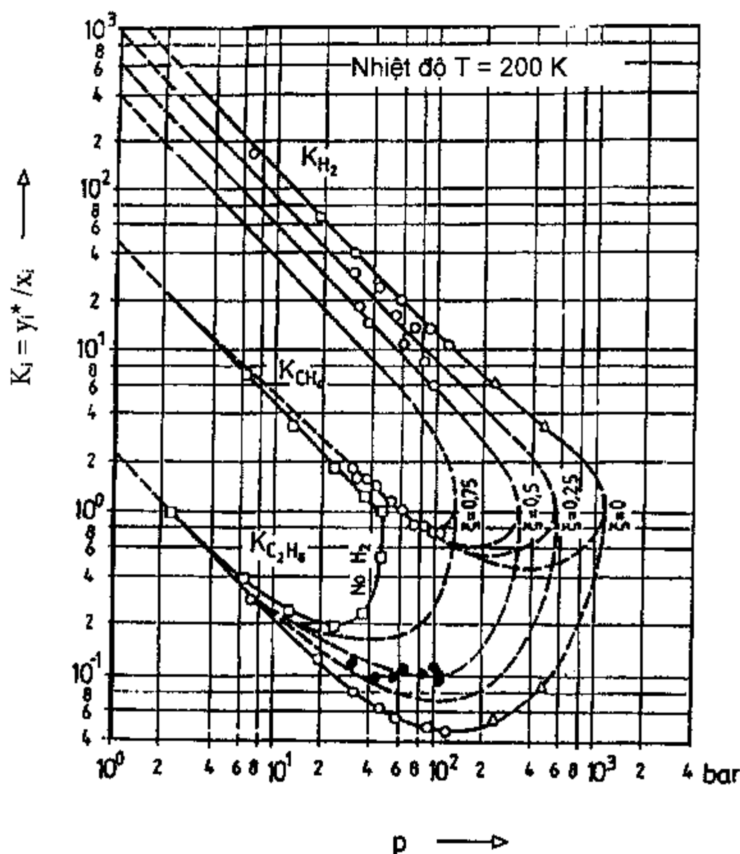
Khi giá trị *K* của cấu tử nặng ở trong hỗn hợp tăng lên thì điều này có nghĩa là cấu tử này trở lên dễ bay hơi hơn khi áp suất tăng (hiệu ứng áp suất). Đây là hiện tượng quan trọng rất thường gặp trong thực tế.



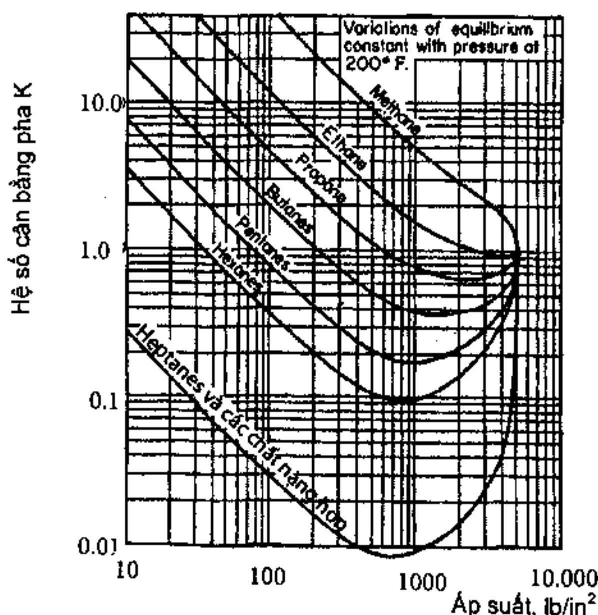
Hình 1.10. Sự phụ thuộc của hệ số cân bằng pha K của hệ Mêtan – Êtan vào áp suất của hệ

Hình 1.11 biểu diễn đồ thị của đại lượng K của hỗn hợp ba cấu tử Hydrô – Mêtan – Êtylen phụ thuộc vào áp suất. Ở trường hợp này, tất cả ba đại lượng K đều hội tụ về giá trị 1 tại cùng một áp suất. Kiểu hội tụ này của các đại lượng K cũng sẽ đúng cho các hỗn hợp nhiều cấu tử. Áp suất hội tụ sẽ phụ thuộc vào bản chất và thành phần của hệ.

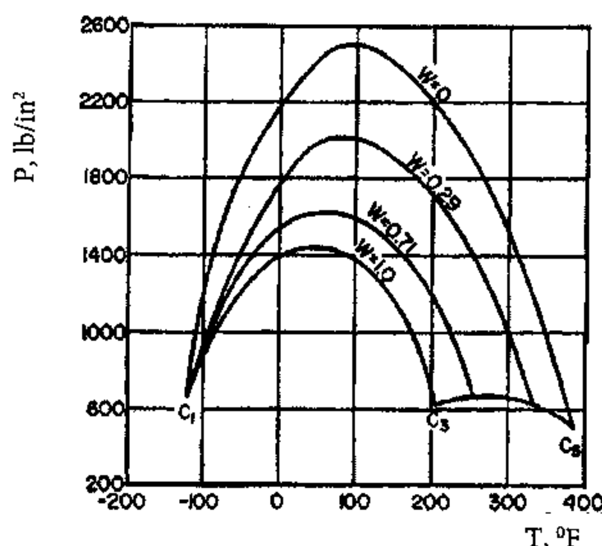
Để tính hoặc đánh giá sơ bộ áp suất hội tụ của một hệ và cũng như để đánh giá sơ bộ giá trị của hệ số K bằng cách nội suy giữa hành vi lý tưởng của hệ (đường thẳng trên đồ thị *K*–*p*) và áp suất hội tụ hiện có một vài phương pháp.



Hình 1.11. Sự phụ thuộc của hệ số cân bằng pha K của hệ ba cấu tử Hyđrô – Mêtan – Êtan vào áp suất của hệ [Foerg and Stichlmair 1969] ($\xi = x_{CH4}/(x_{CH4} + x_{C2H6})$).



Hình 1.12. Sự phụ thuộc điển hình của hệ số cân bằng pha K vào áp suất tại nhiệt độ không đổi t = 93,3°C cho hỗn hợp phức tạp. Hỗn hợp các hydrôcacbon nhẹ ở trong hỗn hợp với các tạp chất của hỗn hợp dầu mỏ



Hình 1.13. Quỹ tích tới hạn của hệ Mêtan – Prôpan – Pentan theo phương pháp Hadden

Thông số W – phần khối lượng của prôpan tính theo hỗn hợp không chứa mêtan

Đối với các khí tự nhiên, hiện có một phương pháp đã được phát triển ở mức độ cao [Gas Processors Suppliers Assn. 1972]. Hình 1.14 thể hiện các đồ thị áp suất hội tụ cho một loạt các hệ. Khi sử dụng phương pháp này, hỗn hợp nhiều cấu tử sẽ được thay bằng hỗn hợp hai cấu tử, trong đó cấu tử nhẹ là cấu tử thực tế còn cấu tử nặng là cấu tử giả nặng (pseudo heavy component). Nhiệt độ tới hạn trung bình trọng số của cấu tử nặng T_{crm} được dùng làm thông số cho cấu tử giả nặng. Quỹ tích tới hạn giữa nhiệt độ T_{crm} và điểm tới hạn của cấu tử nhẹ cũng được thể hiện trên giản đồ, và áp suất tới hạn được xác định tại nhiệt độ của hệ. Bộ các số liệu chứa các giản đồ các giá trị K cho tất cả các chất ghi trên hình 1.14 tương ứng với các áp suất tới hạn 800, 1000, 1500, 2000, 3000, 5000 và 10.000 psia (tương ứng là 55,2; 69,0; 103,5; 138,0; 206,9; 344,9 và 689,8 bar).

Theo phương pháp đánh giá cân bằng pha lỏng – hơi này, thì bản chất và nồng độ của hỗn hợp được thể hiện qua áp suất tới hạn của hỗn hợp. Tại áp suất thấp, các đại lượng K của từng cấu tử sẽ độc lập với các cấu tử khác. Khi áp suất càng cao, thì đại lượng K của từng cấu tử lại càng bị ảnh hưởng bởi áp suất tới hạn của hệ (có nghĩa là sẽ phụ thuộc vào các cấu tử khác của hệ).

Áp suất hội tụ

T

Hình 1.14. Giản đồ áp suất hội tụ của các Hyđrôcacbon [Gas Processors, Engineering Data Book 1972]

1.5.2. Xác định hệ số cân bằng pha K bằng phương pháp đồ thị

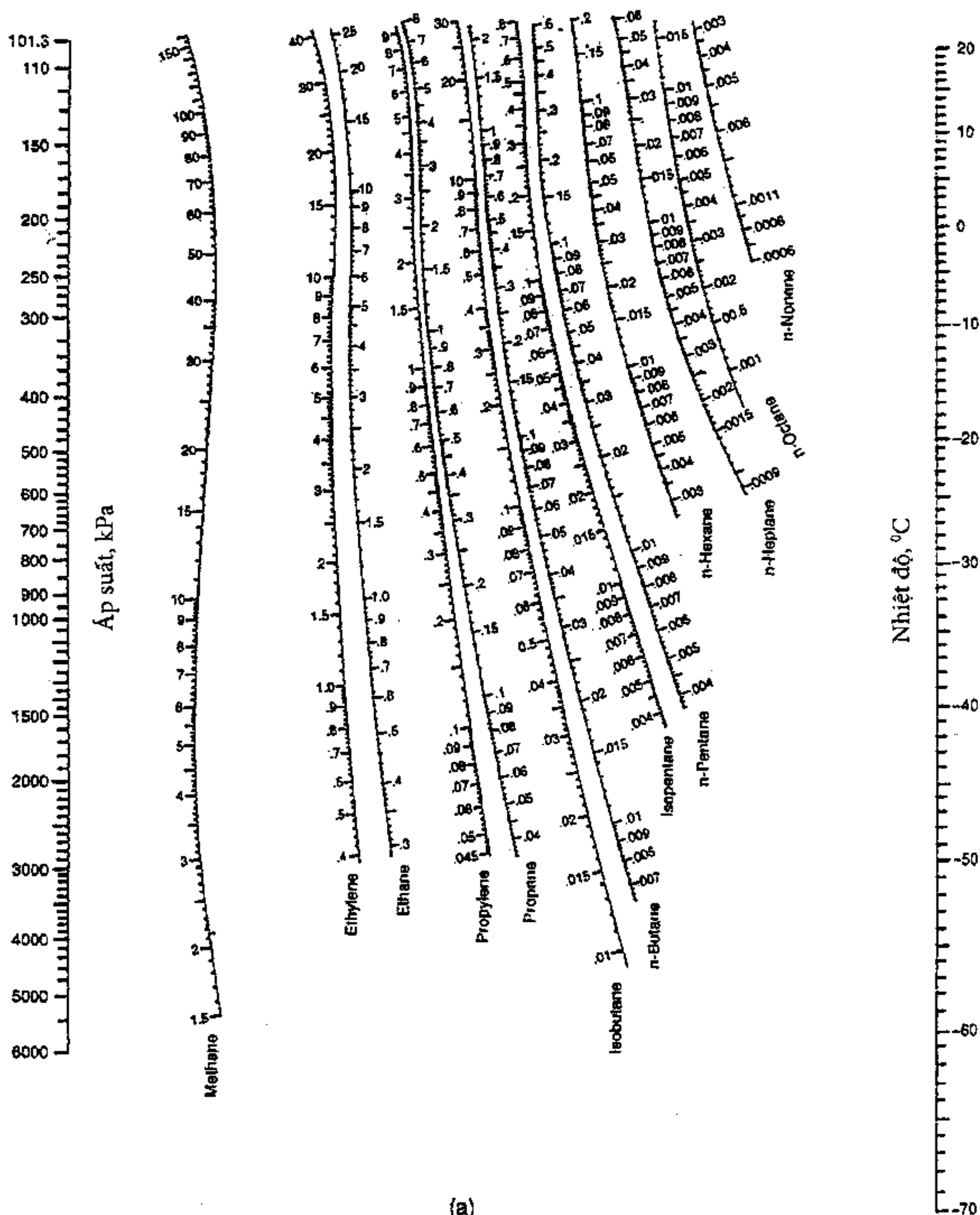
Hệ số cân bằng pha *K* là hàm số phức tạp của nhiệt độ, áp suất và nồng độ của hỗn hợp. Tuy nhiên, cho các hỗn hợp của các chất có cấu trúc và kích thước phân tử tương tự nhau thì đại lượng *K* phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và áp suất. Ví dụ, cho các hệ hyđrôcacbon nhẹ De Priester đã đưa ra các giản đồ thực nghiệm hai thông số *p–t* rất tiện lợi cho việc xác định các giá trị *K* (hình 1.15a, b) [Chem.Eng.Prog.Symp.Ser.7,49,1 (1953)]. Giản đồ này bao gồm 12 hyđrôcaccbon (mêtan, êtylen, êtan, prôpylen, prôpan, isobutan, isobutylen, n–butan, isopentan, n–pentan, n–hexan và n–heptan). Đây là các giản đồ đã được đơn giản hóa của các giản đồ Kellogg (Liquid – Vapor Equilibria in Mixtures of light Hydrocarbons, MWK Equilibrium Constans, Polyco Data, 1950) có bổ sung thêm các số liệu thực nghiệm. Các giản đồ của Kellogg cũng như các giản đồ của De Priester về cơ bản được xây dựng dựa vào phương trình trạng thái của Benedict – Webb – Rubin [Chem.Eng. Prog, 47,419 (1951); 47,449 (1951)]. Phương trình này có thể thể hiện cả hai pha lỏng và pha hơi và cũng có thể dự đoán được hoàn toàn chính xác đại lượng *K* khi có các hằng số của phương trình trên cho các chất quan tâm.

Khi dùng các phương trình để xác định các hệ số *K* và có tính đến ảnh hưởng của nồng độ đến hệ số *K* thì đều phải sử dụng phương pháp lặp (phương pháp thử và sai số): sẽ không thể xác định được hệ số *K* khi chưa biết nồng độ của các pha và ngược lại sẽ không thể xác định được nồng độ của các pha khi chưa xác định được hệ số *K*. Để bắt đầu vòng lặp thì các giá trị *K* tìm được trên giản đồ của De Priester (khi coi K chỉ là hàm số của *T* và *P*) là các giá trị tốt nên được sử dụng. Các giản đồ của De Priester được thể hiện trên các hình 1.15a và 1.15b.

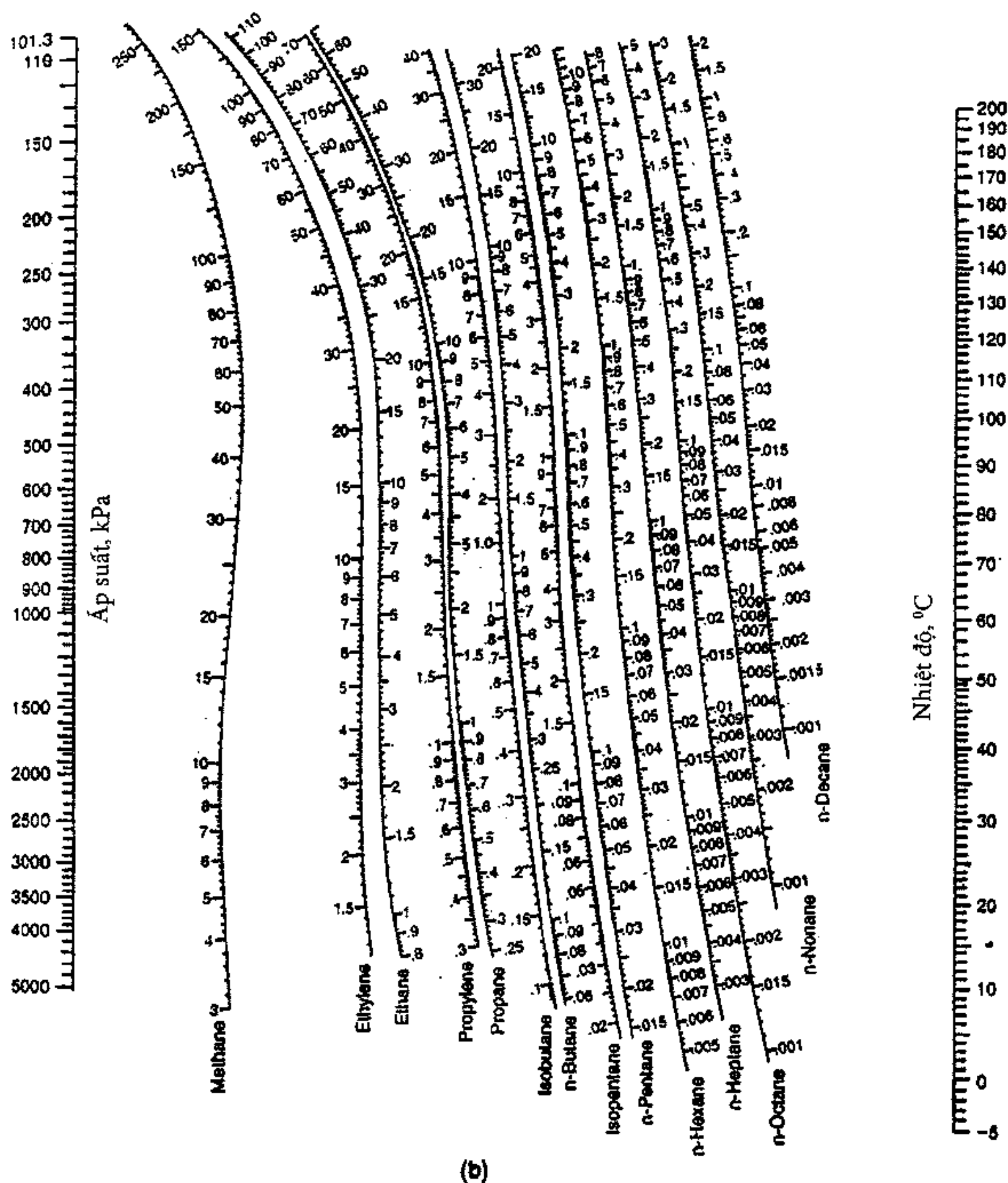
Các giản đồ của Kellogg, De Priester và các phương án mở rộng và khái quát hóa của các giản đồ này đều sử dụng nhiệt độ sôi trung bình mol của pha lỏng và pha hơi để tính đến ảnh hưởng của nồng độ đến đại lượng *K*. Ngoài ra cũng có phương pháp khác để tính đến ảnh hưởng của nồng độ đến đại lương *K* – đó là phương pháp áp suất hội tụ của hệ. Đây chính là áp suất tại đó đại lượng *K* của tất cả các cấu tử trong một hỗn hợp đẳng nhiệt hội tụ về giá trị 1. Áp suất này tương tự như áp suất tới hạn của các cấu tử tinh khiết khi tại áp suất này, hai pha lỏng và hơi sẽ không còn sự khác biệt. Hành vi của các hỗn hợp phức tạp của các hyđrôcacbon tại áp suất hội tụ 34,5 Mpa (5000 psia) được thể hiện trên hình 1.11.

Hai quan hệ đồ thị chính có sử dụng áp suất hội tụ như là tham số thứ 3 (ngoài nhiệt độ và áp suất) đó chính là các giản đồ của hiệp hội các nhà sản suất khí (GPA, Engineering Data Book, 9th ed. Tulsa, 1981) (hình 1.14) và các giản đồ của viện dầu mỏ của Mỹ (API, Technical Data Book – Petroleum Refining, New York, 1966) đều dựa vào phương pháp của Hadden và Grayson [Hydrocarbon Process, Pet. Refiner, 40(9), 207(1961)]. Các giản đồ của GPA được xây dựng dựa vào phương pháp của Hadden [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 7,49, 53(1953)] dùng để dự đoán áp suất hội tụ như là hàm số của nồng độ. Cơ sở của phương pháp Hadden được thể hiện trên hình 1.13. Hình này biểu diễn các quỹ tích tới hạn của các hỗn hợp khác nhau của mêtan – prôpan – pentan và các quỹ tích này nằm trong vùng được giới hạn bởi ba quỹ tích của ba hệ hai cấu tử. Hành vi này thường không điển hình cho các hệ không lý tưởng. Quỹ tích tới hạn cho hỗn hợp ba cấu tử tại nhiệt độ t = const là hàm tuyến tính của % khối lượng của propan tính theo hỗn hợp không chứa mêtan. Đặc điểm chính của quỹ tích tới hạn của hỗn hợp là sự không phụ thuộc vào nồng độ của cấu tử nhẹ nhất có trong hỗn hợp. Đặc điểm này cho phép biểu diễn hỗn hợp nhiều cấu tử như một hỗn hợp giả hai cấu tử. Cấu tử nhẹ trong hỗn hợp giả hai cấu tử chính là cấu tử nhẹ nhất có trong hỗn hợp nhiều cấu tử (có nồng độ ở mức độ hợp lý). Cấu tử nặng sẽ là giả cấu tử có nhiệt độ tới hạn là giá trị trung bình của tất cả các cấu tử còn lại của hỗn hợp nhiều cấu tử đang xét. Điểm giả tới hạn này sau đó sẽ được thể hiện trên giản đồ *P–T* chứa tất cả các điểm tới hạn

cho tất cả các chất có mặt trên giản đồ, và sau đó quỹ tích tới hạn cho hỗn hợp giả hai cấu tử sẽ được vẽ trên giản đồ bằng phương pháp nội suy giữa các đường cong của hỗn hợp thực. Áp suất tới hạn cho hỗn hợp nhiều cấu tử sau đó sẽ được đọc trực tiếp trên đường cong nội suy tại nhiệt độ của hệ. Phương pháp này được thể hiện ở phần bên trái của hình 1.16 cho hỗn hợp mêtan – prôpan – pentan. Các giá trị liên quan của hệ số *K* cho cấu tử pentan tại 104°C (220°F) được thể hiện ở phần bên phải của hình 1.16 ở dạng hàm số của nồng độ hỗn hợp (hoặc là hàm số của áp suất hội tụ).



Hình 1.15a. Giản đồ De Priester để xác định hệ số cân bằng pha K của các hyđrôcacbon ở nhiệt độ thấp



Hình 1.15b. Giản đồ De Priester để xác định hệ số cân bằng pha K của các hyđrôcacbon ở nhiệt độ cao

Các giản đồ về áp suất hội tụ của các nhà sản suất khí GPA áp dụng chủ yếu cho các hợp chất alkan và alken, nhưng cũng kèm theo các giản đồ áp suất hội tụ cho nitơ, cácbon điôxít và hyđrô sunphua. Các giản đồ có thể sẽ không sử dụng được khi trong các hỗn hợp có chứa các napten và các hợp chất thơm. Cho các loại hợp chất này trong các giản đồ của viện dầu mỏ Mỹ đã áp dụng các phương pháp đặc biệt.

Phần mở rộng hơn nữa quan niệm về áp suất hội tụ cho nhiều hỗn hợp khác nhau đã được Winn trình bày trong các tài liệu [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.2.48,121(1952)], Hadden và Grayson (trong tài liệu đã dẫn), Cajander, HipKin và Lenoir trong [J. Chem. Eng. Data, 5,251 (1960)].

1.5.3. Các phương trình dùng để xác định hệ số cân bằng pha K

Do máy tính ngày càng được ứng dụng rộng rãi để tính các quá trình chưng cất, nên việc đưa ra các phương trình dùng để tính hệ số K ngày càng được quan tâm nhiều hơn. McWilliams [Chem. Eng., 80(25), 138(1973)] đã đưa ra phương trình hồi quy có kèm theo bảng các hệ số của phương trình dùng để xác định hệ số K cho các hợp chất được thể hiện trên giản đồ của De Priester. Ngoài ra, các phương trình khác nhau và các hệ số cho các phiên bản khác nhau của các giản đồ áp suất hội tụ của GPA cũng đã được GPA đưa ra.

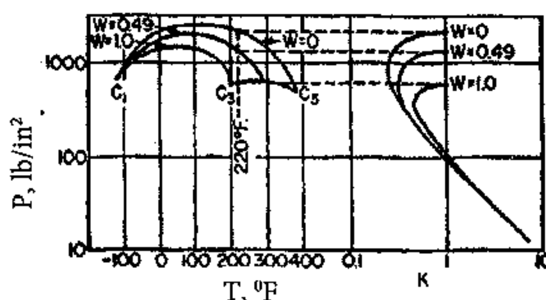
Ngoài các phương trình thực nghiệm dùng để tính các hệ số K, các phương trình lý thuyết dựa vào việc lập một hoặc hai phương trình nhiệt động học chính xác cũng đã được đề xuất. Khi chỉ sử dụng một phương trình trạng thái Áp suất – Thể tích – Nhiệt độ (P–V–T) cho cả pha hơi và pha lỏng thì hệ số cân bằng pha có thể được tính theo phương trình sau:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \qquad (1.17)$$

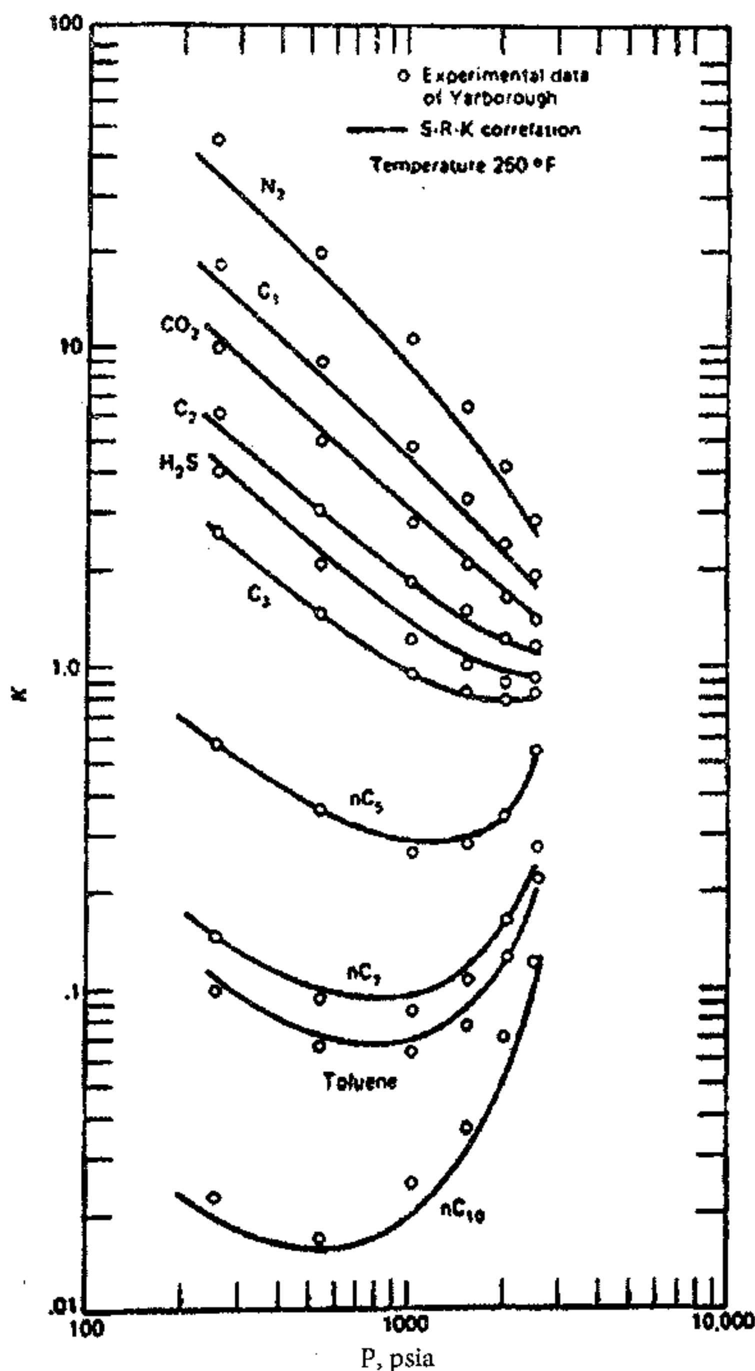
Ở đây: ϕ_i^L, ϕ_i^V – hệ số phugát cho pha lỏng và pha hơi được rút ra từ các khái niệm nhiệt động kinh điển từ các biểu thức của phương trình trạng thái P–V–T. Các phương trình thích hợp cho enthalpy cũng có thể được rút ra một cách tương tự.

Cho đến thời gian gần đây, các phương trình trạng thái vẫn được áp dụng thành công để tính các hệ số cân bằng pha K chủ yếu cho các hợp chất không phân cực như các hyđrôcacbon và các khí nhẹ. Các phương trình này bao gồm phương trình của Benedict– Webb– Rubin (BWR), phương trình của Soave (SRK) [Chem. Eng. Sci, 27, 1197 (1972)] là phương trình mở rộng từ phương trình rất đáng quan tâm của Redlich– Kwong và Peng– Robinson (PR) [Ind, Eng. Chem. Fundam. , 15,59 (1976)]. Các phương trình SRK và PR đều thuộc lớp các phương trình trạng thái bậc ba. Starling tiếp tục mở rộng phương trình BWR [Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems, Gulf, Houston, 1973] để dự đoán các giá trị của hệ số cân bằng pha K và enthalpy của các paraphin mạch thẳng (cho đến n–Octan), cũng như của iso butan, iso pentan, êtylen, prôpylen, nitơ, cácbon điôxít và hydrosunphua (bao gồm cả vùng thâm lạnh). Các chương trình máy tính dùng để tính hệ số K theo các phương trình SRK, PR và các phương trình trạng thái khác đã được sử dụng rộng rãi trong các phần mềm hỗ trợ thiết kế và các phần mềm mô phỏng. Dự đoán giá trị của hệ số cân bằng pha K bằng phương trình SRK thậm chí được sử dụng ở áp suất ngay sát áp suất hội tụ cho hỗn hợp nhiều cấu tử và được thể hiện trên hình 1.17. Các kết quả tương tự cũng đạt được khi sử dụng phương trình PR.

Wong – Sandler đã đề xuất các quy tắc trộn các phương trình trạng thái bậc ba để có thể áp dụng được các phương trình này cho cả các hỗn hợp các chất hữu cơ [AIChE J., 41, 683 (1995)].



Hình 1.16. Ảnh hưởng của thành phần hỗn hợp đến hệ số cân bằng pha K cho n–pentan tại 104°C (220°F). Giá trị K được xác định tại các giá trị W khác nhau (W– phần khối lượng của prôpan tính theo hỗn hợp không chứa mêtan cho hệ mêtan – prôpan – pentan)



Hình 1.17. So sánh giá trị thực nghiệm của hệ số cân bằng pha K với hệ số K tính theo phương trình SPK, tại t = 121°C

o – Số liệu thực nghiệm;

— Số liệu tính theo phương trình SRK.

Một phương pháp đặt bài toán xác định hệ số cân bằng pha lỏng – hơi *K* khác cũng đã được ứng dụng rộng rãi cho các hỗn hợp chứa các hợp chất phân cực và (hoặc) không phân cực. Theo phương pháp này hệ số *K* sẽ được tính theo công thức:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L \phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (1.18)$$

Ở đây: ϕ_i^L – Hệ số phugát của các cấu tử lỏng tinh khiết;

ϕ_i^V – Hệ số phugát của hỗn hợp hơi;

γ_i^L – Hệ số hoạt độ của cấu tử i.

Hệ số phugát của pha lỏng tinh khiết ϕ_i^L và của hỗn hợp hơi ϕ_i^V có thể dự đoán bằng nhiều phương trình trạng thái khác nhau. Trong khi đó, hệ số hoạt độ γ_i^L cũng có thể dự đoán theo một trong hàng loạt các mô hình sử dụng năng lượng tự do của hỗn hợp. Ở vùng áp suất thấp và áp suất trung bình, dự đoán chính xác hệ số hoạt độ γ_i^L của lỏng có tầm quan trọng đặc biệt trong việc xác định hệ số cân bằng pha K_i của các cấu tử.

Trong trường hợp có thể dùng hoặc phương trình (1.17) hoặc phương trình (1.18) để xác định hệ số K, thì phương trình (1.17) thường được ưu tiên sử dụng do chỉ cần sử dụng một phương trình trạng thái cho cả hai pha lỏng và pha hơi, và như vậy có thể sẽ hợp lý hơn. Ngoài ra, đại lượng ϕ_i^L cho cấu tử tinh khiết ở dạng lỏng là đại lượng giả thiết cho từng cấu tử ở trạng thái siêu tới hạn. Trong trường hợp này, phiên bản của phương trình (1.18) trong đó sử dụng định luật Henry đôi khi cũng được áp dụng.

Đối với các hỗn hợp của các Hydrôcacbon và các khí nhẹ, Chao và Seader (*CS*) [AIChE J., 7,589(1961)] đã áp dụng phương trình (1.18) bằng cách áp dụng biểu thức thực nghiệm để tính đại lượng ϕ_i^L. Biểu thức thực nghiệm này được xây dựng dựa vào phương trình trạng thái tương ứng tổng quát *P–V–T* của Pitzer và các cộng sự, dựa vào phương trình trạng thái của Redlich–Kwong để tính đại lượng ϕ_i^V và sử dụng lý thuyết về dung dịch đều của Satchard và Hilderbrand để tính hệ số γ_i^L. Để áp dụng được phương pháp (CS) trong các giới hạn đã được Lenoir và Koppany thảo luận [Hydrocacbon process., 46(11), 249(1967)], cần phải có năm hệ số cho từng chất (T_v, P_v, ω, δ, V^L) và các kết quả nhận được là khá tốt. Để có thể áp dụng phương pháp (*SC*) ở vùng nhiệt độ và áp suất cao hơn, cũng như để tăng độ chính xác khi tính đại lương ϕ_i^L cho hydrô, Grayson và Streed đã đưa ra bộ hệ số đã được căn chỉnh lại [Paper 20–P07, 6th World Pet. Conf,. Frankfurt, June, 1963].

Đối với các hỗn hợp chứa các chất phân cực, các mô hình cân bằng pha phức tạp hơn đã được đề xuất để xác định hệ số hoạt độ γ_i^L. Các mô hình này chứa các thông số tương tác của các cặp hai cấu tử có trong hỗn hợp. Sáu mô hình sau đây là các mô hình thường sử dụng: mô hình Margules, mô hình van Laar, mô hình Wilson, mô hình NRTL, mô hình UNIFAC và mô hình UNIQUAC. Các biểu thức thường được ưu tiên sử dụng để tính hệ số hoạt độ γ_i là các phương trình của mô hình NRTL và UNIQUAC. Bảng các thông số khá đầy đủ của các mô hình cũng đã được công bố trong nhiều tài liệu, trong đó bộ các thông số cho mô hình UNIFAC đã được công bố trong tài liệu của Gmehling và Onken [Gmenhling and Onken, Vapor – Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data ser, vol.1 (parts1–10), Frankfurt, 1977] và bộ các thông số này thường xuyên được cập nhật [Ind. Eng. Chem. Res., 30., 2352(1991)].

Chi tiết về các phương pháp và các chương trình để xác định các thông số tương tác của hệ hai cấu tử từ các số liệu thực nghiệm về cân bằng pha lỏng – hơi của hệ hai cấu tử, và sau đó sử dụng các thông số này để dự đoán các giá trị của hệ số cân bằng pha *K* theo mô hình UNIQUAC đã được trình bày trong tài liệu [Prausnitz et al., Computer Calculations for Multicomponent Vapor – Liquid and

Liquid – Liquid Equilibria, Prentice – Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1980], và theo mô hình đóng góp nhóm UNIFAC của Fredenslund, Gmehling và Rasmussen được trình bày trong tài liệu [Vapor – Liquid Equilibria using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam, 1980]. Cả hai mô hình trên đều sử dụng phương pháp của Hayden và O'Connell [Ind. Eng. Chem. Prcess Des. Dev., 14, 209 (1975)] để tính đại lượng ϕ^V_i – hệ số phugát của hỗn hợp hơi.

Khi nhiệt độ của hệ vượt quá nhiệt độ tới hạn của một hoặc một vài cấu tử của hỗn hợp, Prausnitz đã sử dụng hằng số trong định luật Henry thay cho tích số $\gamma_i^L \cdot \phi^L_i$ trong phương trình (1.18). Trong các trường hợp khác, hệ số phugát ϕ_i^L của cấu tử tinh khiết sẽ được tính từ các số liệu về áp suất hơi bão hòa có sử dụng hiệu chỉnh của Poynting về phugát của hơi bão hòa. Khi áp suất chung nhỏ hơn khoảng 202,6 kPa (2 atm) và tất cả các cấu tử trong hỗn hợp đều có nhiệt độ tới hạn lớn hơn nhiệt độ của hệ thì $\phi^L_i = P_i^{\text{Bão hòa}} / P$ và $\phi^V_i = 1{,}0$ và khi đó phương trình 1.18 sẽ có dạng:

$$K_i = \gamma_i^L . P_i^{\text{Bão hòa}} / P \tag{1.19}$$

và hệ số K_i sẽ được gọi là hệ số K của định luật Raoult cải biến. Hơn thế nữa, nếu như pha lỏng là lý tưởng, khi đó $\gamma_i^L = 1{,}0$ và

$$K_i = P_i^{\text{bão hòa}} / P \tag{1.20}$$

Hệ số K_i trong trường hợp này được gọi là hệ số K của định luật Raoult và K_i chỉ phụ thuộc vào áp suất hơi bão hòa $P_i^{\text{bão hòa}}$ của cấu tử ở trong hỗn hợp.

1.5.3.1. Hệ số bay hơi tương đối

Hệ số bay hơi tương đối của hai cấu tử i và j có thể biểu diễn qua tỷ số của các hệ số phân bố K của các cấu tử:

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j \tag{1.21}$$

Cho hỗn hợp lý tưởng tuân theo định luật Raoult:

$$K_i = \frac{P_i^0}{P} \tag{1.22}$$

nên $$\alpha_{ij} = \frac{K_i^0}{K_j^0} = \frac{P_i^0}{P_j^0} \tag{1.23}$$

Ở đây K_i^0, K_j^0 – hệ số K của cấu tử i và j cho hệ lý tưởng.

1.5.3.2. Các phương trình trạng thái

Phương trình trạng thái là một phương trình đại số mô tả quan hệ giữa nhiệt độ, áp suất và thể tích mol của chất lỏng thực.

Đã có nhiều phương trình trạng thái ở mức độ phức tạp khác nhau được đề xuất, nhưng không có phương trình nào đủ chính xác để mô tả trạng thái của tất cả các khí thực ở mọi điều kiện. Các phương trình trạng thái dùng chủ yếu để thiết kế các quá trình tách các hỗn hợp nhiều cấu tử sẽ được trình bày dưới đây. Các phương trình trạng thái thông thường là một bộ phận không tách rời được của các bộ chương trình tính trên máy tính. Dưới đây sẽ dẫn phương trình trạng thái của Redlich – Kwong chỉ với mục đích minh họa. Các phương trình trạng thái khác ở mức độ chi tiết có thể xem trong [Reid

R.C. et al., (1987), Properties of Liquids and gases, 4th edn (McGraw- Hill)] và trong [Walas S.M.(1989), Phase Equilibrium in Chemical Engineering (Butter Worths)].

Để có thể chọn được phương trình tốt nhất cho từng trường hợp thiết kế các quá trình cụ thể có thể tham khảo bảng (1.9) và hình 1.25.

Phương trình Redlich – Kwong (R–K) (1949)

Phương trình Redlich – Kwong chính là phương án mở rộng của phương trình thường gặp Van der Waal. Phương trình *R–K* có dạng:

$$P = \frac{P.T}{V-b} \cdot \frac{a}{T^{1/2}.V.(V+b)} \tag{1.24}$$

Ở đây:

$$a = 0{,}427R^2\frac{T_{cr}^{2,5}}{p_{cr}};$$

$$b = 0{,}08664\,R\frac{T_{cr}}{p_{cr}};;$$

P – áp suất;

V – thể tích.

Phương trình *R–K* không sử dụng được cho khí ở vùng lân cận của áp suất tới hạn ($P_r = P/P_{cr} > 0{,}8$) cũng như không áp dụng được cho các chất lỏng.

Phương trình Redlich – Kwong – Soave (R–K–S)

Năm 1972, Soave đã biến đổi phương trình R–K để có thể áp dụng được phương trình này ở vùng các thông số tới hạn và cho các chất lỏng.

Phương trình Benidict – Webb – Rubin (B–W–R) (1951)

Phương trình này chứa tám hệ số thực nghiệm và dự đoán khá chính xác trạng thái của pha hơi và pha lỏng của các hợp chất hyđrôcacbon. Phương trình *B–W–R* cũng có thể áp dụng được cho các hyđrôcacbon nhẹ, cácbon dioxide và nước.

Phương trình Lee – Kesler– Plocker (L–K–P)

Lee và Kesler (1975) đã mở rộng phương trình Benidict – Webb – Rubin cho nhiều loại hợp chất khác nhau dựa trên cơ sở của định luật trạng thái tương ứng. Phương pháp này sau đó đã được Plocker và các cộng sự cải biến tiếp (1978).

Phương trình Chao – Seader (C–S) (1961)

Phương trình Chao – Seader dự đoán chính xác trạng thái của các hyđrôcacbon nhẹ và khí hyđrô nhưng chỉ ở nhiệt độ thấp $T < 530^0$K.

Phương trình Grayson – Stread (G–S)

Grayson – Stread (1963) đã mở rộng phương trình Chao – Seader cho các hỗn hợp giàu hyđrôcacbon và cho các hệ ở nhiệt độ cao và áp suất cao. Phương trình này có thể áp dụng được cho nhiệt độ đến khoảng 4700^0K và áp suất đến 200 bar.

Phương trình Peng – Robinson (P–R)(1970)

Phương trình Peng – Robinson có liên quan đến phương trình trạng thái của Redlich – Kwong – Soave. Phương trình *P–R* được đưa ra để khắc phục sự không ổn định của phương trình Redlich – Kwong – Soave ở vùng lân cận của điểm tới hạn.

Phương trình Brown K_{10} (B–K_{10})

Brown và các cộng sự (1960) đã đưa ra phương trình thiết lập quan hệ giữa hệ số cân bằng pha *K* với bốn thông số: nhiệt độ, áp suất, cấu tử và áp suất hội tụ. Áp suất hội tụ là áp suất tại đó tất cả các hệ số *K* của các cấu tử đều tiến đến 1. Phương trình Brown K_{10} chỉ áp dụng được ở áp suất thấp và nói chung phương trình này chỉ ứng dụng được cho các hệ chân không.

1.6. DỰ ĐOÁN CÂN BẰNG PHA LỎNG – HƠI DỰA VÀO ENTHALPY DƯ

Khi tiến hành thiết kế các quá trình tách, một trong những vấn đề khó thường gặp là thiếu các số liệu thực nghiệm đáng tin cậy về cân bằng pha. Trong những trường hợp như vậy thường phải sử dụng các phương pháp dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi cũng như các phương pháp ngoại suy các số liệu thực nghiệm. Khi sử dụng các phương pháp dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi, cần phải lưu ý là bất cứ khi nào có điều kiện đều cần phải kiểm tra lại các số liệu dự đoán theo các số liệu thực nghiệm. Các phương pháp dự đoán cân bằng pha ở góc độ tin cậy không thể so sánh được với các phương pháp dự đoán các tính chất vật lý khác của các chất cũng như của hỗn hợp các chất.

Các phương pháp được sử dụng nhiều nhất hiện nay để dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi của các hệ hai hay nhiều cấu tử chính là các phương pháp sử dụng enthalpy dư g^E và hệ số hoạt độ γ_i của cấu tử i trong hỗn hợp lỏng để thể hiện hành vi không lý tưởng của các cấu tử này.

1.6.1. Phương trình Gibbs – Duhem

Hành vi khác với hành vi của hỗn hợp lý tưởng xuất hiện chủ yếu trong pha lỏng (và sự khác biệt này thường không đáng kể ở trong pha hơi). Do khoảng cách giữa các phân tử ở trong pha lỏng nhỏ hơn, nên lực tương tác giữa các phân tử sẽ lớn hơn đáng kể so với ở trong pha hơi. Ngược lại, ở áp suất vừa phải, pha hơi có thể được coi là hỗn hợp lý tưởng. Ở áp suất cao hơn, trạng thái của pha hơi có thể được mô tả bằng các phương trình trạng thái.

Hành vi pha của chất lỏng thực thường được mô tả bằng cách sử dụng hệ số hoạt độ γ (phương trình 1.4). Tuy nhiên, hệ số hoạt độ của các cấu tử i của hỗn hợp lỏng không phải là các đại lượng độc lập với nhau và sự phụ thuộc lẫn nhau của các hệ số hoạt độ γ_i của các cấu tử i trong hỗn hợp lỏng được thể hiện qua phương trình của Gibbs – Duhem[Prausnitz 1969]:

$$\sum x_i d\ln\gamma_i = 0 \qquad (1.25)$$

Đối với hỗn hợp hai cấu tử, theo phương trình Gibbs – Duhem, hai hệ số hoạt độ hoặc là phải cùng < 1, hoặc là phải cùng > 1.

1.6.2. Một số mô hình dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi dựa vào enthalpy dư

Phương trình Gibbs – Duhem là phương trình nhiệt động cơ bản, vì vậy luôn phải được thỏa mãn. Phương trình này từ lâu đã được sử dụng để kiểm tra sự chính xác nhiệt động của các số liệu cân bằng pha lỏng – hơi. Để nhận được quan hệ phụ thuộc của hệ số γ_i vào nồng độ sẽ rất hữu ích nếu như

bắt đầu với một giá trị của trạng thái của toàn bộ hỗn hợp. Bằng cách này, việc xác định sự chặt chẽ về mặt nhiệt động của hệ số hoạt độ sẽ đạt được một cách tự động. Các quá trình trộn để tạo ra hỗn hợp có thể được mô tả đơn giản nhất bằng cách sử dụng enthalpy tự do *g* [Prausnitz 1969]. Thay đổi enthalpy tự do khi tiến hành trộn hai chất lỏng lý tưởng được tính theo công thức:

$$\Delta g^{id} = R.T.\sum x_i \ln x_i \tag{1.26}$$

Ở đây: R – là hằng số khí vạn năng;

Δg^{id} – thay đổi enthalpy tự do khi trộn hai chất lỏng lý tưởng, đại lượng luôn âm.

Một cách tương tự, cho hỗn hợp không lý tưởng:

$$\Delta g = R.T.\sum x_i \ln x_i + R.T.\sum x_i \ln \gamma_i \tag{1.27}$$

Trong công thức trên, số hạng $RT\sum x_i \ln \gamma_i$ phản ánh hành vi không lý tưởng của hỗn hợp và được gọi là enthalpy tự do dư Δg^E:

$$\Delta g^E = R.T.\sum x_i \ln \gamma_i \tag{1.28}$$

Như vậy:

$$\Delta g = \Delta g^{id} + \Delta g^E \tag{1.29}$$

Ký hiệu $\Delta G^E = n.\Delta g^E$, với n – số mol của hỗn hợp và với $x_i = n_i / n$, sẽ nhận được công thức:

$$\Delta G^E = R.T.\sum n_i \ln \gamma_i \tag{1.30}$$

Ở đây: n_i – số mol của cấu tử i trong hỗn hợp lỏng. Lấy đạo hàm của enthalpy tự do dư trong phương trình trên theo số mol n_i của cấu tử i tại nhiệt độ không đổi sẽ rút ra được biểu thức cho hệ số hoạt độ γ_i:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT}.\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i}\Big|_{T,P,n_j \neq n_i} \tag{1.31}$$

Phương trình trên sẽ tương đương với phương trình sau:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT}\left(\Delta g^E + \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^{n} x_k.\frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_k}\right) \tag{1.32}$$

Đối với hỗn hợp gồm hai cấu tử *a* và *b*, phương trình trên có dạng:

$$\ln \gamma_a = \frac{1}{RT}\left(\Delta g^E + \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_a} - x_a \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_a}\right) \tag{1.33}$$

Do $x_b = 1 - x_a$ nên:

$$\ln \gamma_a = \frac{1}{RT}\left(\Delta g^E + x_b \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_a}\right) \tag{1.34}$$

Tương tự:

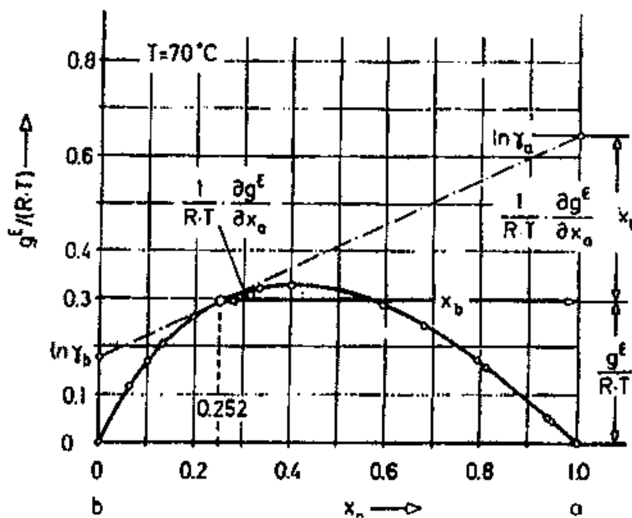
$$\ln \gamma_b = \frac{1}{RT}\left(\Delta g^E - x_a \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_a}\right) \tag{1.35}$$

Hình (1.18) thể hiện ý nghĩa hình học của các phương trình (1.34),(1.35) [Gmehling and Kolbe, 1992]. Tại giá trị nồng độ cho trước x_a = 0,252, hệ số hoạt độ có thể tìm được bằng cách kẻ đường tiếp

tuyến với đường cong g^E/RT tại x_a và từ giao điểm của đường tiếp tuyến này với các đường $x_a = 0$ và $x_a = 1{,}0$ sẽ tìm được các hệ số hoạt độ γ_a và γ_b của các cấu tử a và b tinh khiết.

Do các hàm số của enthalpy tự do dư Δg^E phải luôn thỏa mãn điều kiện $\Delta g^E = 0$ tại các giá trị $x_i = 1{,}0$ có thể tính được các hệ số hoạt độ γ_i của một hỗn hợp theo phương trình (1.34).

Đối với hỗn hợp hai cấu tử, để tính các hệ số hoạt độ γ_a và γ_b, các phương trình thực nghiệm và bán thực nghiệm thường được sử dụng [Prausnitz 1969], trong đó một số phương trình quan trọng được dẫn trong bảng 1.3. Ứng dụng phương trình Margules được thể hiện trong ví dụ ở phần sau đây. Tuy nhiên, các phương trình lý thuyết đã được cải thiện (thường dựa trên các khái niệm về nồng độ cục bộ hoặc dựa vào phương pháp số gia) ngày càng được ứng dụng rộng rãi.



Hình 1.18. Enthalpy $g^E/(RT)$ của hệ Êtanol(a) và Nước (b) ở 70°C.
Các hệ số hoạt độ $\ln\gamma_a$ và $\ln\gamma_b$ được xác định bằng đường tiếp tuyến với đường cong.

Bảng 1.3. Một số mô hình quan trọng dùng để tính enthalpy tự do dư g^E và các hệ số hoạt độ γ_i^L của hỗn hợp hai cấu tử

Mô hình	*Thông số*	*Phương trình*
Margules	A_{ab}, A_{ba}	$\frac{g^E}{R.T} = x_a.x_b.(A_{ba}.x_a + A_{ab}.x_b)$ $\ln\gamma_a = x_b^2.(A_{ab} + 2.(A_{ba} - A_{ab}).x_a)$ $\ln\gamma_b = x_a^2.(A_{ba} + 2.(A_{ab} - A_{ba}).x_b)$
Van Laar	A_{ab}, A_{ba}	$\frac{g^E}{R.T} = \frac{A_{ab}.x_a.x_b}{x_a.(A_{ab}/A_{ba}) + x_b}$ $\ln\gamma_a = A_{ab}(\frac{A_{ba}.x_b}{A_{ab}.x_a + A_{ba}.x_b})^2$ $\ln\gamma_b = A_{ba}(\frac{A_{ab}.x_a}{A_{ab}.x_a + A_{ba}.x_b})^2$

Wilson[1]	$\lambda_{ab}-\lambda_{aa}$ $\lambda_{ba}-\lambda_{bb}$	$\frac{g^E}{R.T}=-(x_a.\ln(x_a+A_{ab}.x_b)+x_b.\ln(x_b+A_{ba}.x_a))$ $\ln\gamma_a=1-\ln(x_a+A_{ab}.x_b)-\frac{x_a}{x_a+A_{ab}.x_b}-\frac{A_{ba}.x_b}{A_{ba}.x_a+x_b}$ $\ln\gamma_b=1-\ln(x_b+A_{ba}.x_a)-\frac{x_b}{x_b+A_{ba}.x_a}-\frac{A_{ab}.x_a}{A_{ab}.x_b+x_a}$
NRTL[2]	$g_{ab}-g_{bb}$ $g_{ba}-g_{aa}$ α_{ab}	$\frac{g^E}{R.T}=x_a.x_b.\left(\frac{J_{ba}.G_{ba}}{x_a+x_b.G_{ba}}+\frac{J_{ab}.G_{ab}}{x_b+x_a.G_{ab}}\right)$ $\ln\gamma_a^t=x_b^2.\left(J_{ba}.\left(\frac{G_{ba}}{x_a+x_b.G_{ba}}\right)^2+\left(\frac{J_{ab}.G_{ab}}{(x_b+x_a.G_{ab})^2}\right)\right)$ $\ln\gamma_b=x_a^2.\left(J_{ab}.\left(\frac{G_{ab}}{x_b+x_a.G_{ab}}\right)^2+\left(\frac{J_{ba}.G_{ba}}{(x_a+x_b.G_{ba})^2}\right)\right)$
UNIQUAC[3]	$U_{ab}-U_{bb}$ $U_{ba}-U_{aa}$	$\frac{g^{EC}}{R.T}=x_a.\ln\frac{\phi_a}{x_a}+x_b.\ln\frac{\phi_b}{x_b}+\frac{z}{2}.(q_a.x_a.\ln\frac{\upsilon_a}{\phi_a}+q_b.x_b\ln\frac{\upsilon_b}{\phi_b})$ $\frac{g^{ER}}{R.T}=-q_a.x_a.\ln(\upsilon_a+\upsilon_b.J_{ba})-q_b.x_b.\ln(\upsilon_b+\upsilon_a.J_{ab})$ $\ln\gamma_a=\ln\gamma_a^C+\ln\gamma_a^R$ $\ln\gamma_a^C=\ln\frac{\phi_a}{x_a}+\frac{z}{2}.q_a.\ln\frac{\upsilon_a}{\phi_a}+\phi_b\left(l_a-\frac{r_b}{r_a}.l_b\right)$ $\ln\gamma_a^R=-q_a.\ln\left(\upsilon_a+\upsilon_b.J_{ba}\right)+\upsilon_b.q_a.\left(\frac{J_{ba}}{\upsilon_a+\upsilon_b.J_{ba}}-\frac{J_{ab}}{\upsilon_b+\upsilon_a.J_{ab}}\right)$ $\ln\gamma_b=\ln\gamma_b^C+\ln\gamma_b^R$ $\ln\gamma_b^C=\ln\frac{\phi_b}{x_b}+\frac{z}{2}.q_b.\ln\frac{\upsilon_b}{\phi_b}+\phi_a\left(l_b-\frac{r_b}{r_a}.l_a\right)$ $\ln\gamma_b^R=-q_b.\ln\left(\upsilon_b+\upsilon_a.J_{ab}\right)+\upsilon_a.q_b.\left(\frac{J_{ab}}{\upsilon_b+\upsilon_a.\tau_{ab}}-\frac{J_{ba}}{\upsilon_a+\upsilon_b.\tau_{ba}}\right)$ $l_i=\frac{z}{2}.(r_i-q_i)-(r_i-1)$; với $z=10$

Chú thích:

1. $$A_{ab}=\frac{\hat{v}_b}{\hat{v}_a}\exp(-\frac{\lambda_{ab}-\lambda_{aa}}{RT});\; A_{ba}=\frac{\hat{v}_a}{\hat{v}_b}\exp(-\frac{\lambda_{ba}-\lambda_{bb}}{RT})$$

Ở đây: $\hat{v}_i$ – Thể tích mol của cấu tử *i* tinh khiết;

λ_{ij} – Năng lượng tương tác giữa cấu tử i và j ($\lambda_{ij}=\lambda_{ji}$).

2. $$J_{ab}=\frac{g_{ab}-g_{bb}}{RT};\; J_{ba}=\frac{g_{ba}-g_{aa}}{RT}$$

$$G_{ab}=\exp(-\alpha_{ab}J_{ab});\; G_{ba}=\exp(-\alpha_{ba}J_{ba})$$

Ở đây: g_{ij} – Thông số tương tác giữa cấu tử i và *j* ($g_{ij}=g_{ji}$)

α_{ij} – Thông số không ngẫu nhiên ($\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$)

3. q_i – Thông số diện tích;

r_i – Thông số thể tích;

u_{ij} – Thông số tương tác giữa cấu tử i và *j* ($u_{ij}=u_{ji}$);

γ_i^C – Phần tổ hợp của hệ số hoạt độ;

γ_i^R – Phần dư của hệ số hoạt độ;

$$\upsilon_i=\frac{q_i x_i}{\sum_j^K q_i x_j};\; \phi_i=\frac{r_i x_i}{\sum_j^K r_i x_j}$$

$$J_{ab}=\exp(-\frac{u_{ab}-u_{bb}}{RT});\; J_{ba}=\exp(-\frac{u_{ba}-u_{aa}}{RT})$$

1.6.3. Phương trình Wilson và chương trình dùng để dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi cho hệ hai và nhiều cấu tử [Wilson 1964]

Phương trình của Wilson cho hệ hai cấu tử có dạng sau:

$$\frac{\Delta g^E}{R.T}=-(x_a.\ln(x_a+A_{ab}.x_b)+x_b.\ln(x_b+A_{ba}.x_a)) \quad (1.36)$$

Ở đây: A_{ab} và A_{ba} – các hệ số của phương trình Wilson cho cặp hai cấu tử *a*–*b*.

Từ phương trình trên, các hệ số hoạt độ sẽ được tính theo các phương trình sau:

$$\ln\gamma_a=1-\ln(x_a+A_{ab}.x_b)-\frac{x_a}{x_a+A_{ab}.x_b}-\frac{A_{ba}.x_b}{A_{ba}.x_a+x_b}$$

$$\ln\gamma_b=1-\ln(x_b+A_{ba}.x_a)-\frac{x_b}{x_b+A_{ba}.x_a}-\frac{A_{ab}.x_a}{A_{ab}.x_b+x_a} \quad (1.37)$$

Các lực tương tác giữa các cấu tử a và b có thể xác định được từ một vài giá trị đo bằng thực nghiệm và các lực này sẽ được thể hiện qua các hệ số A_{ab} và A_{ba}. Các hệ số A_{ab} và A_{ba} chỉ phụ thuộc ít vào áp suất.

Đối với hệ ba cấu tử, phương trình Wilson có dạng sau:

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = -x_a.\ln(A_{aa}.x_a + A_{ab}.x_b + A_{ac}x_c) - x_b.\ln(A_{ba}.x_a + A_{bb}.x_b + A_{bc}.x_c) - x_c.\ln(A_{ca}.x_a + A_{cb}.x_b + A_{cc}.x_c) \tag{1.38}$$

Với $A_{aa} = A_{bb} = A_{cc} = 1$.

Từ đây các hệ số hoạt độ γ_i của cấu tử i có thể tính theo các phương trình sau:

$$\ln\gamma_i = 1 - \ln(A_{ia}.x_a + A_{ib}.x_b + A_{ic}.x_c) - \frac{A_{ai}.x_a}{A_{aa}.x_a + A_{ab}.x_b + A_{ac}.x_c} - \frac{A_{bi}.x_i}{A_{ba}.x_a + A_{bb}x_b + A_{bc}.x_c} - \frac{A_{ci}.x_c}{A_{ca}.x_a + A_{cb}.x_b + A_{cc}.x_c} \tag{1.39}$$

Với $A_{aa} = A_{bb} = A_{cc} = 1$.

Đối với hỗn hợp gồm *n* cấu tử, phương trình Wilson sẽ có dạng sau:

$$\frac{\Delta g^E}{RT} = -\sum_{i=1}^{n} x_i.\ln(\sum_{j=1}^{n} A_{ij}.x_j) \quad \text{với } A_{ii} = 1 \tag{1.40}$$

Từ đây hệ số hoạt độ γ_i sẽ được tính theo công thức sau:

$$\ln\gamma_i = 1 - \ln(\sum_{j=1}^{n}(A_{ij}.x_j)) - \sum_{l=1}^{n}\frac{A_{li}.x_l}{\sum_{j=1}^{n} A_{lj}.x_j} \tag{1.41}$$

Các thông số A_{ij} của phương trình Wilson cho một số hỗn hợp hai cấu tử được dẫn trong bảng 1.4.

Ngay cả cho các hệ ba và nhiều cấu tử hơn nữa, phương trình Wilson cũng chỉ chứa các thông số A_{ij} của tất cả các hệ hai cấu tử liên quan. Như vậy dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi của hệ nhiều cấu tử theo phương trình Wilson sẽ có thể thực hiện được chỉ từ các số liệu thực nghiệm của các hệ hai cấu tử tương ứng. Phương pháp dự đoán này sẽ được minh họa trong ví dụ ở phần sau.

Phương trình Wilson đã chứng tỏ khá phù hợp với các kết quả thực nghiệm. Đại đa số các đường chưng cất trên hình 1.22 đều được tính theo phương trình này. Tuy nhiên, không giống như các phương trình UNIQUAC và UNIFAC, phương trình Wilson không áp dụng được cho các hệ có sự phân lớp của pha lỏng.

Chương trình dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi theo mô hình Wilson

Để tính các hệ số hoạt độ của các cấu tử ở trong pha lỏng theo phương trình Wilson tốt nhất nên viết một chương trình máy tính bằng ngôn ngữ lập trình Pascal, Basic... Các thông số đầu vào của chương trình này là số cấu tử *n*, các thông số của A_{ij} của phương trình và nồng độ của các cấu tử ở trong hỗn hợp. Kết quả chương trình đưa ra là các hệ số hoạt độ của các cấu tử trong dung dịch. Chương trình trên cũng có thể dễ dàng thực hiện ở dạng một chương trình con và sau khi cải biên có thể dùng như một chương trình con để tính nhiệt độ sôi cũng như tính nồng độ của các cấu tử trong pha hơi.

Ví dụ 1.4

Tính hệ số hoạt độ của rượu iso-propylíc (IPA) và nước ở trong dung dịch IPA–nước–methanol–ethanol. Nồng độ phần mol của các cấu tử như sau:

Methanol	Êthanol	IPA	Nước
0,05	0,05	0,18	0,72

Bài giải:

Các thông số của hệ 2 cấu tử của phương trình Wilson A_{ij} có thể tìm trong [Hirata M. et. al., (1975), Computer Aided Data Book of Vapour – Liquid Equilibria (Elsevier)]:

$$A_{ij} = \begin{vmatrix} 1 & 2,3357 & 2,7385 & 0,4180 \\ 0,1924 & 1 & 1,6500 & 0,1108 \\ 0,2419 & 0,5343 & 1 & 0,0465 \\ 0,9699 & 0,9560 & 0,7795 & 1 \end{vmatrix}$$

Cấu tử 1 = MeOH

2 = EtOH

3 = IPA

4 = H_2O

Kết quả tính theo phương trình Wilson:

Hệ số hoạt độ của rượu iso-propylíc $\gamma_3 = 2,11$

Hệ số hoạt độ của nước $\gamma_4 = 1,25$

Các số liệu thực nghiệm theo Hirata $\gamma_3 = 2,1$ và $\gamma_4 = 1,3$.

Bảng 1.4. Thông số của phương trình Wilson cho một số hỗn hợp hai cấu tử [Chọn từ tài liệu Gmehling et al. 1997]

$$A_{ab} = \frac{\hat{v}_b}{\hat{v}_a}\exp\left(-\frac{\lambda_{ab}-\lambda_{aa}}{RT}\right);\quad A_{ab} = \frac{\hat{v}_a}{\hat{v}_b}\exp\left(-\frac{\lambda_{ba}-\lambda_{bb}}{RT}\right)$$ với $R = 1,98721$ cal/(mol.^{0}K).

Công thức	*Tên chất*	$\hat{v}$ *cm³/mol*	*Công thức*	*Tên chất*	$\hat{v}$ *cm³/mol*	$\lambda_{ab}-\lambda_{aa}$ *cal/mol*	$\lambda_{ba}-\lambda_{bb}$ *cal/mol*
H_2O	Nước	18.07	$CHCl_3$	chloroform (a)	80.67	8558.5400	16136.578
			CH_2Cl_2	dichloromethane (a)	64.50	2630.8762	4642.7827
			CH_2O_2	formic acid (b)	37.91	–278.0478	1037.5049
			CH_4O	methanol (a)	40.73	243.9483	435.1416
			C_2H_3N	acetonitrile (a)	52.86	579.4404	1510.4348
			C_2H_4O	acetaldehyde (a)	56.62	–592.3239	1567.4768

			$C_2H_4O_2$	acetic acid (b)	57.54	705.5876	111.6579
			C_2H_5ClO	2-chloroethanol (b)	67.29	896.5587	918.2200
			C_3H_6O	acetone (a)	74.05	462.4153	1464.1566
			C_3H_8O	1-propanol (a)	75.14	1618.7879	1270.2305
			C_3H_8O	2-propanol (a)	76.92	763.3100	-1138.227
			C_4H_8O	2-butanone (a)	90.17	1269.0280	1919.5114
			C_4H_8O	tetrahydrofuran (a)	81.55	1140.7179	1819.4033
			$C_4H_8O_2$	1,4-dioxane (b)	85.71	1967.0868	397.5832
			$C_4H_8O_2$	ethylacetate (a)	98.49	1147.4297	2084.0256
			C_4H_9NO	morpholine (b)	87.52	2578.6032	-1716.484
			$C_4H_{10}O$	1-butanol (b)	91.97	1536.8544	1679.4717
			$C_4H_{10}O_2$	2-ethoxyethanol (b)	97.41	1192.8085	235.8588
			C_5H_5N	pyridine (b)	80.86	1098.8670	1160.6292
			C_6H_6	benzene (a)	89.41	9954.9130	11848.842
			C_6H_6O	phenol (b)	83.14	1449.5866	1434.867
			C_6H_{12}	cyclohexane (a)	108.75	35632.3070	18155.835
			C_7H_8	toluene (b)	106.85	2164.8740	12682.718
$CHCl_3$	chloroform	80.67	CCl_4	tetrachloromethane (b)	97.09	-409.8965	831.8887
			CH_4O	methanol (b)	40.73	-351.3486	1748.1927
			C_2H_3N	acetonitrile (b)	52.86	308.9227	25.7094
			C_2H_6O	ethanol (b)	58.68	-304.1230	1549.0997
			C_3H_6O	acetone (a)	74.05	28.8819	-484.3856
			$C_4H_{10}O$	1-butanol (b)	91.97	-152.1757	847.9199
			C_6H_6	benzene (b)	89.41	-161.8065	49.6010
			C_7H_8	toluene (b)	106.85	-365.8311	552.1459
CH_4O	methanol	40.73	CCl_4	tetrachloromethane (b)	97.09	1955.2659	189.0939
			CH_2Cl_2	dichloromethane(a)	64.50	-243.9874	1902.6643
			C_2H_6O	ethanol (b)	58.68	135.8113	-132.0576
			C_3H_6O	acetone (a)	74.05	-170.1753	594.1757

			C_3H_8O	1-propanol (b)	75.14	272.4310	-207.7119
			C_3H_8O	2-propanol (b)	76.92	140.1672	-132.7052
			C_4H_8O	2-butanone (b)	90.17	671.3573	-150.8649
			$C_4H_{10}O$	1-butanol (b)	91.97	-121.3194	9543.2503
			C_6H_6	benzene (b)	89.41	1853.1108	113.5702
			C_6H_{14}	hexane (b)	131.61	-444.5442	1494.9731
$C_2H_4Cl_2$	1,2dichloroethane	78.87	$C_4H_{10}O$	1-butanol (b)	91.97	305.3873	583.0877
			C_6H_6	benzene (a)	89.41	121.9074	-83.4466
			C_7H_8	toluene (b)	106.85	-187.5366	422.5332
C_2H_6O	ethanol	58.68	C_2H_4O	acetaldehyde (a)	56.62	162.5974	-150.9298
			C_3H_6O	acetone (a)	74.05	252.2864	180.4365
			C_4H_8O	2-butanone (b)	90.17	477.6356	-40.1590
			C_4H_9NO	morpholine (b)	87.52	-573.3858	993.4870
			C_5H_5N	pyridine (b)	80.86	89.4230	-89.7636
			C_6H_6	benzene (b)	89.41	1264.4318	266.6118
			C_7H_8	toluene (b)	106.85	1772.9967	132.4691
C_2H_6O	acetone	74.05	C_2H_4O	acetonitrile (b)	52.86	-371.1771	422.1673
			C_5H_5N	pyridine (b)	80.86	-294.8147	855.7556
			C_6H_6	benzene (b)	89.41	543.9352	-182.5230
			C_6H_{12}	cyclohexane (b)	108.75	1016.1121	305.4414
$C_4H_{10}O$	1-butanol	91.97	C_5H_5N	pyridine (a)	80.86	-799.3720	2216.4214
			C_6H_6	benzene (a)	89.41	881.6972	137.6252
			C_7H_8	toluene (a)	106.85	197.0940	861.0298
C_6H_6	benzene	89.41	CCl_4	tetrachloromethane (a)	97.09	-223.5669	331.0329
			C_2H_4O	acetonitrile (b)	52.86	-112.5782	945.7542
			C_3H_8O	1-propanol (b)	75.14	210.4437	1076.8664
			C_5H_5N	pyridine (b)	80.86	-227.3437	423.8212
			C_7H_8	toluene (b)	106.85	794.4068	-550.8902
$C_8H_{10}O_2$	2-ethoxyethanol	97.41	C_8H_{10}	ethylenbenzene (b)	123.07	744.668	67.122
C_8H_{18}	octane	163.45	C_8H_{10}	ethybenzene (b)	123.07	256.167	-9.290
			$C_8H_{10}O_2$	2-ethoxyethanol (b)	97.41	401.746	1221.125

```
PROGRAM  Canbangfa_Wilson;
Type
  ma = array[0.. 15, 0..15] of real;
  mx = array[ 0..15] of real;
 Var
   x,y, g,p,aa,bb,cc : mx;
   A : ma;
  q1,q2,q3,t,pm,p0,pmax,fi  : real;
  n,i,j,k : integer;
{---------------------------------------------------------------}
    Procedure  Hesol;
    {  He Metanol - Etanol -  isoPropanol - Nuoc}
      Begin
       Writeln(' He Metanol(1) - Etanol(2) -  isoPropanol(3) - Nuoc(4) ');
         readln;
         n := 4;
   A[1,1] := 1.0 ; A[1,2] := 2.3357  ; A[1,3] :=2.7385; A[1,4] :=0.4180 ;
   A[2,1] :=0.1924; A[2,2] :=1.0 ; A[2,3] :=1.6500 ; A[2,4]:= 0.1108 ;
   A[3,1] :=0.2419 ; A[3,2] := 0.5343 ; A[3,3] :=1.0 ; A[3,4] := 0.0465 ;
   A[4,1] := 0.9699 ; A[4,2] := 0.9560 ; A[4,3] := 0.7795 ; A[4,4] :=1.0  ;

      end;
{---------------------------------------------------------------}
    Procedure  Heso2;
    {  He Axeton(1) - Clorofooc(2) - Metanol(3 ) }
      Begin
       Writeln('He Axeton(1) - Clorofooc(2) - Metanol(3 )');
         readln;
         n := 3;
   A[1,1] := 1.0 ; A[1,2] := 1.0415  ; A[1,3] := 0.7170;
   A[2,1] :=1.9523; A[2,2] :=1.0 ; A[2,3] := 0.8728 ;
   A[3,1] := 0.7204 ; A[3,2] := 0.1300 ; A[3,3] :=1.0 ;

      end;
{-------------------------------------------------------------- }
       Procedure  Nhietdosoi2( t : real);
        begin
          aa[1] := 9.76775 ; aa[2] := 9.3936 ; aa[3] := 11.98705 ;
          bb[1] := 2787.498 ;  bb[2] := 2696.249 ; bb[3] := 3643.314 ;
          cc[1] := -43.486; cc[2] := -46.918; cc[3] := -33.424;
{            t := t + 273.15;}
           for i := 1 to n do
             p[i] := exp( aa[i] - bb[i] / ( t + cc[i]));
        end;
{---------------------------------------------------------------}
    Begin
      Writeln(' Tinh can bang pha long - hoi ') ;
      readln;
      Writeln(' Bien soan : Nguyen huu Tung ');
       readln;
 {     Writeln(' Ap suat cua he  P =');
      readln( p0); }p0 := 1.0;
 {     Writeln(' So cau tu n =');
```

```
      readln(n);    }  {  n := 4 ;}
{     Writeln(' Nong do cua cac cau tu ')   ;
       for i := 1 to n do
      readln(x[i]);}{ x[1] := 0.05;  x[2] := 0.05; x[3] := 0.18; x[4]: = 0.72;
        Heso1;}
        Heso2;
                      x[1] := 0.25;  x[2] := 0.35; x[3] := 0.40;
       for k := 1 to n do
        begin
          q1 := 0.0;
          for j := 1 to n do
           q1 := q1 + x[j] * a[k,j] ;
           q2 := 0.0;
           for i := 1 to n do
            begin
              q3 := 0.0;
              for j := 1 to n do
               q3 := q3 + x[j] * a[i,j] ;
              q2 := q2 + ( x[i] * a[i,k])/ q3;
            end;
           g[k] := exp( 1.0 - ln(q1) - q2) ;
           Writeln( ' He so hoat do gamma[',k,'] = ', g[k]);
           readln;
         end;
{}          t := 50. + 273.15;
       Repeat
             Nhietdosoi2( t );
           for i := 1 to n do
  Writeln(' Ap suat hoi bao hoa cua cau tu ',i,' = ', p[i] :6:4,'bar');
             readln;
  { tinh ap suat   hon hop}
         pm := 0.0;
           for i := 1 to n do
           pm := pm + x[i] * g[i] * p[i] ;
         Writeln(' Ap suat hon hop pm = ', pm);
         readln;
           pmax := p[1];
           for i := 2 to n do
            begin
             if p[i] >= pmax then  pmax :=p[i] ;
             fi := pm/p[i];
             t := ( bb[i] / ( aa[i] - ln( p0/fi))) - cc[i] ;
            end;
          Writeln(' nhiet do soi cua hon hop t =' , t :8:4,' K ');
          readln;
        Until Abs(( pm - p0) ) <= 0.0001;
 { Tinh nong do can bang trong pha hoi}
         for i := 1 to n do
          y[i]:=( p[i] * x[i] * g[i])/ pm ;
         for i := 1 to n do
          Writeln(' Nong do can bang trong pha hoi  y[',i,']=', y[i]:6:4);
          readln;
  end.
```

1.6.4. Mô hình cân bằng pha NRTL (Non–random two Liquid equation)

Mô hình cân bằng pha NRTL do Renon và Prausnitz để xuất năm 1968 nhằm khắc phục nhược điểm của phương trình Wilson và mô hình này có thể áp dụng được cho cả các hệ có lỏng không tan lẫn vào nhau (số pha lỏng ≥ 2). Như vậy phương trình NRTL có thể sử dụng để dự đoán thành phần cân bằng pha lỏng – hơi và lỏng – lỏng (bảng 1.3).

1.6.5. Mô hình cân bằng pha UNIQUAC (Universal quasi– Chemical equation)

Mô hình cân bằng pha UNIQUAC do Abrams và Prausnitz để xuất năm 1975 và mô hình này thường được sử dụng nhiều hơn phương trình NRTL trong thiết kế các quá trình tách trên máy tính. Phương trình UNIQUAC có thể áp dụng được cho cả các hệ lỏng tan lẫn và không tan lẫn và vì vậy có thể dùng để tính cân bằng pha lỏng – hơi và lỏng – lỏng. Cũng như các phương trình Wilson và NRTL, thành phần cân bằng pha của các hệ nhiều cấu tử có thể dự đoán được bằng phương trình UNIQUAC mà chỉ cần có các số liệu thực nghiệm về cân bằng pha của từng cặp các cấu tử có trong hỗn hợp nhiều cấu tử (bảng 1.3).

Trong trường hợp không có các số liệu thực nghiệm về cân bằng pha của hệ hai cấu tử, thì các thông số của phương trình UNIQUAC có thể dự đoán được bằng phương pháp đóng góp nhóm (phương pháp UNIFAC). Phương pháp UNIFAC sẽ được mô tả dưới đây.

Phương trình UNIQUAC sẽ không được dẫn ra ở đây do biểu thức toán học của phương trình này khá phức tạp và phương trình này thường không được sử dụng để tính cân bằng pha bằng phương pháp tính tay. Phương trình này thường được thể hiện dưới dạng một chương trình con dùng để thiết kế các quá trình hoặc dùng để làm các chương trình mô phỏng. Chi tiết về phương trình này có thể xem trong các tài liệu đã dẫn [Reid et al. 1987 hoặc Walas, 1984].

Nguồn số liệu tốt nhất cho các thông số của phương trình UNIQUAC (thông số của các cặp hai cấu tử) chính là tuyển tập các số liệu về cân bằng pha lỏng – hơi và lỏng – lỏng DECHEMA (1977).

1.6.6. Phương pháp đóng góp nhóm và mô hình cân bằng pha lỏng – hơi UNIFAC

Các phương pháp đóng góp nhóm đã được phát triển để dự đoán hệ số hoạt độ của các cấu tử ở trong pha lỏng. Mục tiêu đặt ra của các phương pháp này là từ một số tương đối ít các nhóm chức cấu tạo nên các chất, có thể dự đoán được cân bằng pha lỏng– hơi của hàng chục nghìn các hỗn hợp được quan tâm trong thiết kế các quá trình tách.

Kojima và Tochigi (1979) đã đưa ra phương pháp ASOG dùng để dự đoán các thông số cần thiết của phương trình NRTL dựa trên nguyên tắc đóng góp nhóm.

Fredenslumd và các cộng sự [Fredenslumd A.,et al. Vapour – Liquid Equilibria using UNIFAC: a Group Contribution Method (Elsevier), 1977] có thể đã đưa ra được phương pháp hữu dụng nhất cho thiết kế các quá trình tách và đó là phương pháp UNIFAC. Thời gian gần đây càng có nhiều nhà nghiên cứu quan tâm phát triển phương pháp UNIFAC bằng cách mở rộng số nhóm chức và mở rộng cơ sở dữ liệu của phương pháp.

Phương pháp UNIFAC được ưu tiên sử dụng trong thiết kế các quá trình và thường được thực hiện ở dạng chương trình con dùng cho thiết kế và trong mô phỏng các quá trình.

Mô hình cân bằng pha lỏng – hơi UNIFAC là mô hình rất hiệu quả dùng để tính hệ số hoạt độ γ_i của các cấu tử trong hỗn hợp lỏng dựa vào phương pháp đóng góp nhóm. Mô hình UNIFAC được phát triển dựa trên mô hình dùng để xác định hệ số hoạt độ UNIQUAC (Universal Quasi – Chemical) theo thuyết tựa hóa học của Guggenheim về dung dịch rất không lý tưởng (UNIFAC là tên viết tắt của các cụm từ UNIQUAC Funcional – Group Activity Coefficients). Mô hình UNIFAC lần đầu tiên được Denis Abrams đề xuất vào năm 1974 ở đại học Berkeley và sau đó được Aage Fredenslund và Russell Jones tiếp tục hoàn thiện vào năm 1977. Những năm tiếp theo mô hình UNIFAC tiếp tục được Aage Fredenslund, Peter Rasmussen và Jurgen Gmehling mở rộng. Hiện tại mô hình cân bằng pha lỏng– hơi UNIFAC là một trong những mô hình có độ tin cậy cao và có phạm vi ứng dụng ngày càng được mở rộng.

Mục đích chính của mô hình UNIFAC là sử dụng các số liệu thực nghiệm về cân bằng pha lỏng– hơi để dự đoán cân bằng pha lỏng hơi của các hệ chưa có số liệu thực nghiệm. Để đạt được mục đích này, phương pháp UNIFAC cần phải thực hiện các bước sau.

Từ các số liệu thực nghiệm về cân bằng pha lỏng– hơi phải rút ra được các giá trị hợp lý của các hệ số hoạt độ, để từ đó xác định được các thông số đặc trưng cho các tương tác giữa các cặp nhóm cấu trúc trong các hệ dung dịch không điện ly. Sử dụng các thông số trên để dự đoán hệ số hoạt độ cho các hệ chưa được nghiên cứu bằng thực nghiệm nhưng lại chứa cùng các nhóm chức như trong các hệ đã được nghiên cứu.

Khái niệm "nhóm" trong mô hình UNIFAC được hiểu là các đơn vị cấu trúc thường gặp như: $-CH_3$, $-COCH_2-$ và $-CH_2Cl$...

Để xây dựng mô hình cân bằng pha lỏng – hơi UNIFAC, các giả thiết sau đây đã được chọn:

1. Loga của hệ hoạt độ γ_i được coi bằng tổng của hai loại đóng góp: loga của phần tổ hợp γ_i^C chủ yếu do sự khác nhau về kích thước và hình dạng của các phân tử trong hỗn hợp tạo ra, và loga của phần dư γ_i^R chủ yếu do năng lượng tương tác tạo ra.

Theo mô hình UNIFAC, cho phân tử i ở trong dung dịch:

$$ln\gamma_i = ln\gamma_i^C + ln\gamma_i^R \tag{1.42}$$

Phân biệt sự khác nhau của hai loại đóng góp trên là cần thiết vì sự không lý tưởng của pha lỏng chủ yếu do sự khác nhau về kích thước và hình dạng của các phân tử tạo ra, nhưng không thể không tính đến phần đóng góp do năng lượng tương tác giữa các nhóm tạo ra.

2. Đóng góp của sự tương tác giữa các nhóm vào hệ số hoạt độ (phần dư γ_i^R) được coi bằng tổng của các đóng góp của từng nhóm trong dung dịch trừ đi tổng của đóng góp của các nhóm này trong môi trường chỉ có cấu tử tinh khiết:

$$\ln\gamma_i^R = \sum^k \nu_k^{(i)}\left[\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}\right] \tag{1.43}$$

Ở đây: $k = 1, 2, 3......., N$ với N –số các nhóm khác nhau ở trong hỗn hợp;

Γ_k – phần dư hệ số hoạt độ của nhóm k ở trong dung dịch;

$\Gamma_k^{(i)}$ – Phần dư của hệ số hoạt độ của nhóm k ở trong dung dịch so sánh chỉ chứa các phân tử i cùng loại;

$\gamma_k^{(i)}$ – số các nhóm cùng loại k trong phân tử i.

Trong phương trình trên, số hạng $\ln \Gamma_k^{(i)}$ cần phải có để đảm bảo cho hệ số hoạt độ $\gamma_i = 1$ tại nồng độ $x_i = 1$.

3. Phần đóng góp của các nhóm trong môi trường chứa các nhóm loại 1, 2,...., n chỉ là hàm số của nồng độ của các nhóm và nhiệt độ:

$$\Gamma_k = F(x_1, x_2, ..., x_N, T)$$
$$\Gamma_k^{(i)} = F'(x_1, x_2, ..., x_N, T) \tag{1.44}$$

Ở đây x_k – nồng độ của nhóm k. Nồng độ này được định nghĩa như sau:

$$x_k = \frac{\sum^{i} v_k^i . x_i}{\sum^{i} . \sum^{j} . v_j^{(i)} . x_i} \tag{1.45}$$

Ở đây: i = 1, 2,...., M– Số cấu tử có trong hỗn hợp;

J = 1, 2,....., N – Số nhóm có trong hỗn hợp.

Ví dụ: Theo giả thiết trên, thì cho tất cả các hỗn hợp xêtôn – alkan phần dư của hệ số hoạt độ sẽ được tính theo cùng một hàm số F. Như vậy, để biểu diễn cân bằng pha lỏng – hơi của hỗn hợp axêton-hexan và của hỗn hợp decan-5-nonanone, các thông số như nhau sẽ được sử dụng.

Để xây dựng được phương pháp dóng góp nhóm dùng để dự đoán hệ số hoạt độ cần phải đưa ra được các phương trình và định nghĩa sau:

1. Phương trình dùng để tính $\ln\gamma_i^C$;

2. Phương trình dùng để tính $\Gamma_k^{(i)}$ và Γ_k;

3. Định nghĩa các nhóm chức dùng để cấu tạo ra các phân tử.

Phương pháp UNIFAC được thể hiện bằng các phương trình (1.42), (1.43) và phần tổ hợp của hệ số hoạt độ của cấu tử i được tính theo công thức sau:

$$\ln\gamma_i^c = \ln\frac{\varphi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} q_i . \ln\frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{X_i}\sum^{j} X_j l_j$$
$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad Z = 10 \tag{1.46}$$
$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum^{j} q_j x_j}; \quad \varphi_i = \frac{r_i X_i}{\sum^{j} r_j X_j}$$

Ở đây: θ_i – Phần diện tích bề mặt của phân tử;

φ_i – Phần thể tích của phân tử;

j = 1, 2, 3,....., (M) – Số cấu tử;

r_i – Thể tích van der Waale được tính theo công thức:

$$r_i = \sum^{k} v_k^{(i)} R_k \tag{1.47}$$

q_i – Diện tích bề mặt van der Wall được tính theo công thức:

$$q_i = \sum^{k} v_k^{(i)} Q_k \qquad (1.48)$$

$k = 1, 2, 3, \ldots, N$ – Tổng số nhóm trong một phân tử;

R_k – Thông số đặc trưng cho kích thước của nhóm;

Q_k – Thông số đặc trưng cho diện tích bề mặt của nhóm.

Các thông số R_k và Q_k của nhóm được xác định từ các số liệu về cấu trúc của nguyên tử và phân tử.

Theo van der Waal, từ thể tích nhóm V_k và diện tích bề mặt của nhóm A_k sẽ tính được các thông số R_k và Q_k (bảng 1.5):

$$R_k = V_k/15{,}17 \quad \text{và} \quad Q_k = A_k/(2{,}5.10^9) \qquad (1.49)$$

Theo các công thức tính ở trên, có thể nhận thấy phần tổ hợp của hệ số hoạt độ γ_i^C không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Phần dư của hệ số hoạt độ của nhóm k được tính theo các công thức sau đây:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln\left(\sum^{m} \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum^{m} (\theta_m \psi_{km} / \sum^{n} \theta_n \psi_{nm}) \right] \qquad (1.50)$$

Ở đây: ψ_{km} m và n = 1, 2, 3..., N (tất cả các nhóm).

θ_m – Phần diện tích bề mặt của nhóm được tính theo công thức:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum^{n} Q_n X_n} \qquad (1.51)$$

X_m – Phần của nhóm được tính theo công thức.

$$X_m = \frac{\sum^{j} v_m^{(i)} X_j}{\sum^{j} \sum^{n} v_n^{(j)} X_j} \qquad (1.52)$$

ψ_{nm} – Thông số được tính theo công thức:

$$\psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \qquad (1.53)$$

Trong phương trình trên, a_{nm} là thông số tương tác nhóm. Thông số này chính là thước đo về sự khác nhau của năng lượng tương tác giữa nhóm n và nhóm m và giữa hai nhóm m. Ở đây cần chú ý là $a_{nm} \neq a_{mn}$ và thông số a_{nm} được giả thiết không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Như vậy, cho mỗi cặp nhóm sẽ có hai thông số tương tác nhóm và không có thông số tương tác giữa từ ba nhóm trở lên. Các thông số tương tác nhóm được xác định dựa vào các số liệu thực nghiệm về cân bằng pha lỏng – hơi.

Các thông số tương tác nhóm a_{nm} và các hằng số nhóm tinh khiết R_k và Q_k được dẫn trong các bảng 1.5 và bảng 1.6.

Mô hình UNIFAC dùng để dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi theo nguyên tắc đóng góp nhóm có những ưu điểm cơ bản sau đây:

1. Do mô hình UNIFAC có cơ sở tốt để xác định kích thước và hình dạng của các nhóm nên mô hình này có khả năng thích nghi cao.

2. Mô hình này khá đơn giản vì các thông số của mô hình ít phụ thuộc vào nhiệt độ (trong khoảng nhiệt độ điển hình 30 – 125°C).

3. Mô hình UNIFAC có phạm vi ứng dụng rộng rãi vì ở thời điểm hiện tại, các thông số của mô hình đã có cho một số lượng lớn các nhóm chức và các số liệu này vẫn thường xuyên được cập nhật.

Tuy nhiên, khi sử dụng mô hình UNIFAC cần phải chú ý đến phạm vi ứng dụng của mô hình:

1. Chỉ áp dụng được cho các hỗn hợp lỏng không điện ly chứa hai hay nhiều cấu tử.
2. Khoảng nhiệt độ không vượt quá 150°C.
3. Tất cả các cấu tử của hệ đều phải ngưng tụ được ở điều kiện đang xét.
4. Các cấu tử của hệ không chứa quá 10 nhóm chức.
5. Không áp dụng được cho các hệ polyme.

Bảng 1.5. Các thông số diện tích bề mặt nhóm và thể tích của nhóm

Số thứ tự của nhóm (1)	*Phân nhóm (2)*	*Mã số (3)*	*R_K (4)*	*Q_K (5)*	*Ví dụ hợp chất (6)*
1. H_2"	CH_3	1	0.0911	0.848	Butane: 2 CH_3, 2 CH_2
	CH_2	2	0.6744	0.540	2–methyl propane: 3 CH_3 ,1 CH
	CH	3	0.4469	0.228	2,2- Dimethylpropane: 4 CH_3, 1C
	C	4	0.2195	0.000	
2. =C"	CH_2=CH	5	1.3454	1.176	1–Hexene: 1 CH_3,3 CH_2, 1 CH_2=CH
	CH=CH	6	1.1167	0.867	2- Hexene: 2 CH_3, 2 CH_2, 1 CH=CH
	CH=C	7	0.8886	0.676	2–Methyl–2- butene: 3 CH_3, 1 CH=C
	CH_2=C	8	1.1173	0.988	2–Methyl–1–butene: 2 CH_3, 1 CH_2, 1 CH_2=C
3. = CH"	ACH	9	0.5313	0.400	Benzene: 6 ACH
	AC	10	0.3652	0.120	Styrene: 1 CH_2=CH , 5 ACH, 1 AC
4. CCH_2"	$ACCH_3$	11	1.2663	0.968	Toluene: 5 ACH, 1 $ACCH_3$
	$ACCH_2$	12	1.0396	0.660	Ethylbenzene: 1 CH_3, 5 ACH, 1 $ACCH_2$
	ACCH	13	0.8121	0.348	Cumene: 2 CH_3, 5 ACH, 1 ACCH
5.COH" "CCOH"	CH_2CH_2OH	14	1.8788	1.664	1–Propanol: 1 CH_3, 1 CH_2CH_2OH
	$CHOHCH_3$	15	1.8780	1.660	2- Butanol: 1 CH_3 1CH_2, 1 $CHOHCH_3$
	$CHOHCH_2$	16	1.6513	1.352	3- Octanol: 2 CH_3, 4 CH_2,1 $CHOHCH_2$
	CH_3CH_2OH	17	2.1055	1.972	Ethanol: 1 CH_3CH_2OH.
	$CHCH_2OH$	18	1.6513	1.352	2–Methyl–1–propanol; 2 CH_3, 1 $CHCH_2OH$
6.	CH_3OH	19	1.4311	1.432	Methanol: 1 CH_3OH
7	H_2O	20	0.92	1.40	Nước: 1 H_2O
8	ACOH	21	0.8952	0.680	Phenol: 5 ACH, 1 ACOH

9 "CH_2CO"	CH_3CO CH_2CO	22 23	1.6724 1.4457	1.488 1.180	Nhóm Xêton (Các bon bậc hai) 2- Butanone: 1 CH_3, 1 CH_2, 1 CH_3CO Nhóm Xêton (Các các bon bậc khác) 3-Pentanone: 2 CH_3, 1 CH_2, 1 CH_2CO
10.	CHO	24	0.9980	0.948	Acetaldehyde: 1 CH_3, 1 CHO
11 "COOC"	CH_3COO CH_2COO	25 26	1.9031 1.6764	1.728 1.420	Butyl acetate: 1CH_3, 3 CH_2, 1 CH_3COO Butyl propanoate: 2 CH_3, 3 CH_2, 1 CH_2COO.
12. "CH_2O"	CH_3O CH_2O CH-O FCH_2O	27 28 29 30	1.1450 0.9183 0.6908 0.9183	1.088 0.780 0.468 1.1	Dimethyl ether: 1 CH_3, 1 CH_3O Diethyl ether: 2 CH_3, 1 CH_2, 1 CH_2O Diisopropyl ether: 4 CH_3, 1 CH, 1 CH-O Tetrahydrofuran: 3 CH_2, 1 FCH_2O
13. "CNH_2"	CH_3NH_2 CH_2NH_2 $CHNH_2$	31 32 33	1.5959 1.3692 1.1417	1.544 1.236 0.924	Methylamine: 1 CH_3NH_2 Propylamine: 1 CH_3, 1 CH_2, 1 CH_2NH_2 Isopropylamine: 2 CH_3, 1 $CHNH_2$
14. "CNH"	CH_3NH CH_2NH CHNH	34 35 36	1.4337 1.2070 0.9795	1.244 0.936 0.624	Dimethylamine: 1 CH_3, 1 CH_3NH Diethylamine: 2 CH_3, 1 CH_2, 1CH_2NH Diisopropylamine: 4 CH_3, 1 CH, 1 CHNH
15	$ACNH_2$	37	1.0600	0.816	Aniline: 5 ACH, 1 $ACNH_2$
16 "CCN"	CH_3CN CH_2CN	38 39	1.8701 1.6434	1.724 1.416	Acetonitrile: 1 CH_3CN Propionitrile: 1 CH_3, 1 CH_2CN
17. "COOH"	COOH HCOOH	40 41	1.3013 1.5280	1.224 1.532	Acetic acid: 1 CH_3, 1 COOH Formic acid: 1 CHOOH
18 "CCl"	CH_2Cl CHCl CCl	42 43 44	1.4654 1.2380 0.7910	1.264 0.952 0.724	1-Chlorobutane: 1 CH_3, 2 CH_2, 1 CH_2 Cl 2-Chloropropane: 2 CH_3, 1 CHCl 2-Chloro-2-methylpropane: 3 CH_3, 1 CCl
19 "CCl_2"	CH_2Cl_2 $CHCl_2$ CCl_2	45 46 47	2.2564 2.0606 1.8016	1.988 1.684 1.448	Dichloromethane: 1 CH_2Cl_2 1,1-Dichloroethane: 1 CH_3, 1 $CHCl_2$ 2,2- Dichloropropane: 2 CH_3, 1 CCl_2
20 "Cl_3"	$CHCl_3$ CCl_3	48 49	2.8700 2.6401	2.410 2.184	Chloroform: 1 $CHCl_3$ 1,1,1-Trichloroethane: 1 CH_3, 1 CCl_3
21	CCl_4	50	3.3900	2.910	Tetrachloromethane: 1 CCl_4
22	ACCl	51	1.1562	0.844	Cholorobenzene: 5 ACH, 1 ACCl
23 "NO_2"	CH_3NO_2 CH_2NO_2 $CHNO_2$	52 53 54	2.0086 1.7818 1.5544	1.868 1.560 1.248	Nitromethane: 1 CH_3NO_2 1-Nitropropane: 1 CH_3, 1 CH_2 , 1 CH_2NO_2 2-Nitropropane: 2 CH_3 , 1 $CHNO_2$
24	$ACNO_2$	55	1.4199	1.104	Nitrobenzene: 5 ACH, 1 $ACNO_2$
25	CS_2	56	2.057	1.65	Carbon disulfide: 1 CS_2

Bảng 1.6. Thông số tương tác nhóm a_{mn}

		1 *CH_2*	2 *C=C*	3 *ACH*	4 *$ACCH_2$*	5 *CCOH*
1	CH_2	0	−200.0	61.13	76.50	737.5
2	C=C	2520	0	340.7	4102	535.2
3	ACH	−11.12	−94.78	0	167.0	477.0
4	$ACCH_2$	−69.70	−269.7	−146.8	0	469.0
5	CCOH	−87.93	121.5	−64.13	−99.38	0
6	CH_3OH	16.51	−52.39	−50.00	−44.50	−80.78
7	H_2O	580.6	511.7	362.3	377.6	−148.5
8	ACOH	311.0	n .a .	2043	6245	−455.4
9	CH_2CO	26.76	−82.92	140.1	365.8	129.2
10	CHO	505.7	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
11	COOC	114.8	n .a .	85.84	−170.0	109.9
12	CH_2O	83.36	76.44	52.13	65.69	42.00
13	CNH_2	−30.48	79.40	−44.85	n.a	−217.2
14	CNH	65.33	−41.32	−22.31	223.0	−243.3
15	$ACNH_2$	5339	n .a .	650.4	3399	−245.0
16	CCN	35.76	26.09	−22.97	−138.4	n .a .
17	COOH	315.3	349.2	62.32	180.2	−17.59
18	CCl	91.46	−24.36	4.680	122.9	368.6
19	CCl_2	34.01	−52.71	n .a .	n .a .	601.6
20	CCl_3	36.70	−185.1	288.5	33.61	491.1
21	CCl_4	−78.45	−293.7	−4.700	134.7	570.7
22	ACCl	−141.3	n .a .	−237.7	n.a.	134.1
23	CNO_2	−32.69	−49.92	10.38	−97.05	n .a .
24	$ACNO_2$	5541	n .a .	1825	n .a .	n .a .
25	CS_2	11.46	n .a .	−18.99	n .a .	442.8

Chú thích: n.a. = không có số liệu

Bảng 1.6 (tiếp theo)

		6 CH_3OH	7 H_2O	8 ACOH	9 CH_2CO	10 CHO
1	CH_2	697.2	1318	2789	476.4	677.0
2	C=C	1509	599.6	n .a .	524.5	n .a .
3	ACH	637.4	903.8	1397	25.77	n .a .
4	$ACCH_2$	603.3	5695	726.3	–52.10	n .a .
5	CCOH	127.4	285.4	257.3	48.16	n .a .
6	CH_3OH	0	–181.0	n .a .	23.39	306.4
7	H_2O	289.6	0	442.0	–280.8	649.1
8	ACOH	n .a .	–540.6	0	n .a .	n .a .
9	CH_2CO	108.7	605.6	n .a .	0	–37.36
10	CHO	–340.2	–155.7	n .a .	128.0	0
11	COOC	249.6	1135	853.6	372.2	n .a .
12	CH_2O	339.7	634.2⁺	n .a .	52.38	n .a .
13	CNH_2	–481.7	–507.1	n .a .	n .a .	n .a .
14	CNH	–500.4	–547.7⁺	n .a .	n .a .	n .a .
15	$ACNH_2$	n .a .	–339.5	n .a .	n .a .	n .a .
16	CCN	168.8	242.8	n .a .	–275.1	n .a .
17	COOH	1020	–292.0	n .a .	–297.8	n .a .
18	CCl	529.0	698.2	n .a .	286.3	n .a .
19	CCl_2	669.9	708.7	n .a .	423.2	n .a .
20	CCl_3	649.1	826.8	n .a .	552.1	n .a .
21	CCl_4	860.1	1201	1616	372.0	n .a .
22	ACCl	n .a .	920.4	n .a .	n .a .	n .a .
23	CNO_2	252.6	614.2	n .a .	–142.6	n .a .
24	$ACNO_2$	n .a .	360.7	n .a .	n .a .	n .a .
25	CS_2	914.2	1081	n .a .	298.7	n .a .

Chú thích: n .a . = không có số liệu

+ – Dự đoán có độ tin cậy không cao trong cả vùng nồng độ.

Bảng 1.6 (tiếp theo)

		11 COOH	12 CH_2O	13 CNH_2	14 CNH	15 $ACNH_2$
1	CH_2	232.1	251.5	391.5	255.7	1245
2	C=C	n .a .	289.3	396.0	273.6	n .a .
3	ACH	5.994	32.14	161.7	122.8	668.2
4	$ACCH_2$	5688	213.1	n .a .	−49.29	612.5
5	CCOH	76.20	70.00	110.8	188.3	412.0
6	CH_3OH	−10.72	−180.6	359.3	266.0	n .a .
7	H_2O	−455.4	-400.6^{+}	357.5	287.0^{+}	213.0
8	ACOH	−713.2	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
9	CH_2CO	−213.7	5.202	n .a .	n .a .	n .a .
10	CHO	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
11	COOC	0	−235.7	n .a .	−73.50	n .a .
12	CH_2O	461.3	0	n .a .	141.7	n .a .
13	CNH_2	n .a .	n .a .	0	63.72	n .a .
14	CNH	136.0	−49.30	108.8	0	n .a .
15	$ACNH_2$	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	0
16	CCN	−297.3	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
17	COOH	−256.3	−338.5	n .a .	n .a .	n .a .
18	CCl	n .a .	225.4	n .a .	n .a .	n .a .
19	CCl_2	−132.9	−197.4	n .a .	n .a .	n .a .
20	CCl_3	176.5	−20.93	n .a .	n .a .	n .a .
21	CCl_4	129.5	n .a .	n .a .	91.13	1302
22	ACCl	n .a .	n .a .	203.5	−108.4	n .a .
23	CNO_2	n .a .	−94.49	n .a .	n .a .	n .a .
24	$ACNO_2$	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	5250
25	CS_2	233.7	79.79	n .a .	n .a .	n .a .

Chú thích: n .a . = không có số liệu

+ – Dự đoán có độ tin cậy không cao trong cả vùng nồng độ.

Bảng 1.6 (tiếp theo)

		16 CCN	17 COOH	18 CCl	19 CCl_2	20 CCl_3
1	CH_2	612.0	663.5	35.93	53.76	24.9
2	C=C	370.9	730.4	99.61	337.1	4583
3	ACH	212.5	537.4	−18.81	n .a .	−231.9
4	$ACCH_2$	6096	856.5	−114.1	n .a .	−12.14
5	CCOH	n .a .	77.61	−38.23	−185.9	−170.9
6	CH_3OH	45.54	−289.5	−38.32	−102.5	−139.4
7	H_2O	112.6	225.4	325.4	370.4	353.7
8	ACOH	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
9	CH_2CO	428.5	669.4	−191.7	−284.0	−354.6
10	CHO	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
11	COOC	533.6	660.2	n .a .	108.9	−209.7
12	CH_2O	n .a .	664.6	301.1	137.8	−154.3
13	CNH_2	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
14	CNH	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
15	$ACNH_2$	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
16	CCN	0	n .a .	n .a .	n .a .	−15.62
17	COOH	n .a .	0	44.42	−183.4	n .a .
18	CCl	n .a .	326.4	0	108.3	249.2
19	CCl_2	n .a .	1821	−84.53	0	0
20	CCl_3	74.04	n .a .	−157.1	0	0
21	CCl_4	492.0	689.0	11.80	17.97	51.90
22	ACCl	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
23	CNO_2	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
24	$ACNO_2$	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
25	CS_2	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	−125.8

Chú thích: n .a . = không có số liệu

Bảng 1.6 (tiếp theo)

		21 *CCl_4*	22 *ACCl*	23 *CNO_2*	24 *$ACNO_2$*	25 *CS_2*
1	CH_2	104.3	321.5	661.5	543.0	114.1
2	C=C	5831	n .a .	542.1	n .a .	n .a .
3	ACH	3.000	538.2	168.1	194.9	97.53
4	$ACCH_2$	−141.3	n .a .	3629	n .a .	n .a .
5	CCOH	−98.66	290.0	n .a .	n .a .	73.52
6	CH_3OH	−67.80	n .a .	75.14	n .a .	−31.09
7	H_2O	497.5	678.2	−19.44	399.5	887.1
8	ACOH	4894	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
9	CH_2CO	−39.20	n .a .	137.5	n .a .	162.3
10	CHO	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
11	COOC	54.47	n .a .	n .a .	n .a .	162.7
12	CH_2O	n .a .	n .a .	95.18	n .a .	151.1
13	CNH_2	n .a .	68.81	n .a .	n .a .	n .a .
14	CNH	71.23	4350	n .a .	n .a .	n .a .
15	$ACNH_2$	8455	n .a .	n .a .	−62.73	n .a .
16	CCN	−54.86	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
17	COOH	212.7	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
18	CCl	62.42	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
19	CCl_2	56.33	n .a .	n .a .	n .a .	n .a .
20	CCl_3	−30.10	n .a .	n .a .	n .a .	256.5
21	CCl_4	0	475.8	490.9	534.7	132.2
22	ACCl	−255.4	0	−154.5	n .a .	n .a .
23	CNO_2	−34.68	794.4	0	n .a .	n .a .
24	$ACNO_2$	514.6	n .a .	n .a .	0	n .a .
25	CS_2	−60.71	n .a .	n .a .	n .a .	0

Chú thích: n .a . = không có số liệu

Ví dụ 1.5. Xác định hệ số hoạt độ của hỗn hợp Axêton – Pentan.

Hãy xác định hệ số hoạt độ của Axêton trong hỗn hợp axêton (1)– Pentan(2) ở $t^0 = 307\ ^0K$ và $x_1 = 0.047$.

Bài giải

– Các nhóm của Pentan và Axêtôn:

Pentan chứa hai nhóm CH_3 và ba nhóm CH_2

Axêtôn chứa một nhóm CH_3 và một nhóm CH_3CO.

– Tính thể tích van der Wall r_1 và r_2 và q_1, q_2:

$$r_i = \sum^{k} \nu_k^{(i)} R_k ; q_i = \sum^{K} \nu_k^{(i)} Q_k$$

Từ bảng 1.5:

Nhóm	*Số thứ tự của nhóm*	*Mã số*	R_K	Q_K
CH_3	1	1	0,9011	0,848
CH_2	1	2	0,6744	0,540
CH_3CO	9	22	1,6742	1,488

$r_1 = 1.0,9011 + 1.1,6724 = 2,5735$

$q_1 = 1.0,848 + 1.1,488 = 2,336$

$r_2 = 2.0,9011 + 3.0,6744 = 3,8254$

$q_2 = 2.0,848 + 3.0,540 = 3,316.$

Tính phần diện tích bề mặt θ_i và phần thể tích φ_i của phân tử (công thức 1.46c):

$$\varphi_i = \frac{r_i.x_i}{\sum^{j} r_j.x_j}; \quad \theta_i = \frac{q_i.x_i}{\sum^{j} q_j.x_j} \quad (j = 1 \div M)$$

$$\varphi_1 = \frac{2,5735.0,047}{2,5735.0.047 + 3,8254(1-0,047)} = 0,03211;$$

$\varphi_2 = 0,96789;$

$$\theta_1 = \frac{2,336.0,047}{2,336.0,047 + 3,316(1-0,047)} = 0,03358;$$

$\theta_2 = 0,96642$

Tính đại lượng l_i theo công thức (1.46b):

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad Z = 10$$

$$l_1 = \frac{10}{2}(2,5735 - 2,336) - (2,5735 - 1) = -0,3860$$

$$l_2 = \frac{10}{2}(3,8254 - 3,316) - (3,8254 - 1) = -0,2784$$

Tính phần tổ hợp của hệ số hoạt độ γ_i^C theo công thức (1.46a):

$$\ln\gamma_i^c = \ln\frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z}{2}.q_i.\ln\frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i}\sum^{j} x_j.l_j$$

$$\ln\gamma_1^c = \ln\frac{0,03211}{0,047} + \frac{10}{2}.2,336.\ln\frac{0,3358}{0,03211} + (-0,3860) - \frac{0,03211}{0,047}(0,047.(-0,3860) + (1-0,047).(-0,2784))) = -0,0505$$

– Tra cứu các thông số tương tác a_{nm} theo số thứ tự của nhóm (bảng 1.6):

$a_{1,22} = a_{2,22} = 476,4$; $a_{22,1} = a_{22,2} = 26,76$;

$a_{1,2} = a_{2,1}$ $a_{1,1} = a_{2,2} = 0$.

– Tính các thông số ψ_{nm} theo công thức (1.53):

$\psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T)$

$\psi_{1,22} = \psi_{2,22} = \exp(-476,4/\ 307) = 0,2119$

$\psi_{22,1} = \psi_{22,2} = \exp(-26,76/\ 307) = 0,9165$

$\psi_{1,1} = \psi_{2,1} = \psi_{1,2} = \psi_{2,2} = \psi_{22,22} = 1$.

– Tính phần diện tích bề mặt của nhóm θ_m và phần của nhóm X_m theo công thức (1.51):

$$\theta_m = \frac{Q_m.X_m}{\sum^{n} Q_n.x_n}; \qquad X_m = \frac{\sum^{j}\nu_m^{(j)}.X_j}{\sum^{j}\sum^{n}\nu_n^{(j)}.x_j}$$

Trong axêton tinh khiết do chỉ có một nhóm CH_3 và một nhóm CH_3CO nên phần của các nhóm:

$X_1^{(1)} = X_{22}^{(1)} = 0,5$

Và $\theta_1^{(1)} = \dfrac{1.Q_1}{1.Q_1 + 1.Q_{22}} = \dfrac{1.0,848}{1.0,848 + 1.1,488} = 0,3630$;

$\theta^{(1)}_{22} = 0,6370$.

– Tính phần dư của hệ số hoạt độ cho nhóm k theo công thức (1.50):

$$\ln\Gamma_k = Q_k\left[1 - \ln\left(\sum^{m}\theta_m.\psi_{mk}\right) - \sum^{m}\left(\theta_m.\psi_{km} \Big/ \sum^{n}\theta_n.\psi_{nm}\right)\right]$$

Với n và m = (1÷N)

$$\ln\Gamma_1^{(1)} = 0,848[1 - \ln(0,3630.1 + 0,6370.0,9165) - \frac{0,3630.1}{0,3630.1 + 0,6370.0,9165} - \frac{0,6370.0,2119}{0,3630.0,2119 + 0,6370.1}]$$
$$= 0,4089$$

Tương tự:

$$\ln\Gamma_{22}^{(1)} = 0,1389$$

– Tính phần nhóm X_m và phần diện tích bề mặt của nhóm θ_m trong dung dịch có nồng độ axêtôn $x_1 = 0,047$ theo công thức (1.52) và (1.51):

$$X_m=\frac{\sum^{j}\nu_m^{(j)}.X_j}{\sum^{j}\sum^{n}\nu_n^{(j)}.X_j};\theta_m=\frac{Q_m X_m}{\sum^{n}Q_n.X_n}$$

$$X_1=\frac{0,047.1+0,953.2}{0,047.2+0,953.5}=0,4019$$

$X_2 = 0,5884$; $X_{22} = 0,0097$

$\theta_1 = 0,5065$; $\theta_2 = 0,4721$; $\theta_{22} = 0,0214$

– Tính phần dư của hệ số hoạt độ cho nhóm k = 22:

$$\ln\Gamma_{22}=1,488\left[1-\ln\left(\left(0,5065+0,4721\right).0,2119+0,0214.1\right)-\frac{\left(0,5065+0,4721\right).0,9156}{(0,5065+0,4721)+0,0214.0,9165}\right]$$
$$=2,2067$$

– Tính phần dư của hệ số hoạt độ cho nhóm $k = 1$:

Tương tự $\ln\Gamma_1=0,0014$.

– Tính phần dư của hệ số hoạt độ theo công thức (1.43):

$$\ln\gamma_j^R=\sum^{k}\nu_k^{(i)}\left[\ln\Gamma_k-\ln\Gamma_k^{(i)}\right]$$

$\ln\gamma_i^C = 1.(0,0014 - 0,4089) + 1.(2,2067 - 0,1389) = 1,6603.$

Tính hệ số hoạt độ của axêton (i = 1) độ theo công thức (1.42):

$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R$

$\ln\gamma_1 = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R = -0,0505 + 1,6603 = 1,6098$

và $\gamma_1 = 5,00$

Giá trị thực nghiệm của γ_1 = 4,41 [T.C.Lo, H.H.Bieber and A.E.Karr, J.Chem. Eng. Data 7 (1962) 327].

1.7. ĐÁNH GIÁ HỆ SỐ HOẠT ĐỘ DỰA VÀO CÁC SỐ LIỆU ĐẲNG PHÍ

Trong các hệ hai cấu tử có tạo điểm đẳng phí (Azeotrope), hệ số hoạt độ có thể tính được dựa vào những thông tin về nồng độ của các cấu tử tại điểm đẳng phí và nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí.

Tại điểm đẳng phí, nồng độ của pha lỏng và pha hơi bằng nhau và $K_i = y_i/x_i = 1$ nên khi pha hơi gần với khí lý tưởng thì từ phương trình (1.19):

$$K_i=\frac{y_i}{x_i}=\frac{\gamma_i.P_i^0}{P}=1$$

Rút ra được :

$$\gamma_i=\frac{P}{P_i^0}$$

Ở đây: P – áp suất chung của hệ;

P_i^0 – áp suất hơi bão hòa của cấu tử i tại nhiệt độ đẳng phí.

Giá trị của hệ số hoạt độ γ_i xác định tại nồng độ đẳng phí có thể sử dụng để tính các thông số của phương trình Willson (hoặc của các phương trình cân bằng pha hai thông số khác) và sau đó dùng phương trình này để xác định hệ số hoạt độ tại các giá trị nồng độ khác.

Các số liệu tương đối phong phú về các hỗn hợp đẳng phí được dẫn trong tài liệu [Horsley, L.H. (1973) Azeotropic Data III (American Chemical Soeiety)].

Ví dụ 1.6. Xác định cân bằng pha lỏng – hơi từ các số liệu về điểm đẳng phí.

Hãy sử dụng phương trình Margules để xác định cân bằng pha lỏng – hơi của hệ Clorôphoóc (a) – mêtanol (b) tại p = 1,013 bar từ các số liệu về điểm đẳng phí.

Bài giải:

Các số liệu về điểm đẳng phí của hệ trên tra cứu trong (bảng 1.2):

$$P = 1{,}013 \text{ bar};\ T = 53{,}4^0C;\ x_a = 0{,}650$$

1. Xác định hệ số hoạt độ tại điểm đẳng phí (phương trình 1.2 và 1.3):

$$p_i = p_i^0.a_i = p_i^0.x_i.\gamma_i \text{ và } p_i = P.y_i;\ \gamma_i = y_i.\ p/x_i\ .p_i^0.$$

Do tại điểm đẳng phí $x_i = y_i$ nên $\gamma_i = p/\ p_i^0$

Áp suất hơi bão hòa của các cấu tử i được xác định theo phương trình Antoine (1.6') (với các hằng số A_i, B_i, C_i tìm theo bảng (1.1) tại $t^0 = 53{,}4^0C = 326{,}55\ ^0K$

$$p_a^0 = \exp\left(9{,}39360 - \frac{2696{,}249}{326{,}55 - 46{,}918}\right) = 0{,}7799 \quad bar$$

$$p_b^0 = \exp\left(11{,}98705 - \frac{3643{,}314}{326{,}55 - 33{,}424}\right) = 0{,}6427 \quad bar$$

Vậy $\gamma_a = p/\ p_a^0 = 1{,}013/\ 0{,}7799 = 1{,}2988$

$\gamma_b = 1{,}013/0{,}6427 = 1{,}5762$

2. Phương trình Margules:

$$\ln\gamma_a = x_b^2.(A_{ab} + 2(A_{ba} - A_{ab}).x_a)$$

$$\ln\gamma_b = x_a^2.(A_{ba} + 2(A_{ab} - A_{ba}).x_b)$$

Từ các công thức trên rút ra:

$$A_{ab} = \frac{x_b - x_a}{x_b^2}.\ln\gamma_a + \frac{2}{x_a}.\ln\gamma_b$$

$$A_{ba} = \frac{x_a - x_b}{x_a^2}.\ln\gamma_b + \frac{2}{x_b}.\ln\gamma_a$$

Tại điểm đẳng phí:

$$A_{ab} = \frac{0{,}35 - 0{,}65}{0{,}35^2}.\ln(1{,}2988) + \frac{2}{0{,}65}\ln(1{,}5762) = 0{,}7598$$

$$A_{ba} = \frac{0{,}65 - 0{,}35}{0{,}65^2}.\ln(1{,}5762) + \frac{2}{0{,}35}\ln(1{,}2988) = 1{,}8171$$

3. Tính các giá trị của các hệ số hoạt độ theo công thức của Margules tại các nồng độ x_a khác nhau:

$$\ln\gamma_a = x^2_b.(0,7498 + 2(1,8171 - 0,7598).x_a)$$

$$\ln\gamma_b = x^2_a.(1,8171 + 2(0,7598 - 1,8171).x_b)$$

x_a	0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
γ_a	2,1379	2,1962	2,1318	1,7825	1,5750	1,3834	1,2234	1,1030	1,2070	1,0
γ_b	1,0	0,9991	1,0050	1,0917	1,2092	1,4186	1,7852	2,4407	3,6714	6,1540

4. Cân bằng pha lỏng hơi

Chọn $x_a = 0,1$, khi đó $\gamma_a = 2,1962$; $\gamma_b = 0,9991$.

Đánh giá nhiệt độ sôi của hỗn hợp: chọn $T = 61^0$C = 334,15 ^{0}K

Theo phương trình Antoine: $p^0_a = 1,0066$ bar; $p^0_b = 0,8798$ bar.

Theo phương trình

$$p_m = \Sigma x_i.\gamma_i.p^0_i = 0,1.1,0066.2,1962 + 0,9.0,8798.0,9991 = 0,2211 + 0,7912 = 1,0123 \text{ bar.}$$

Như vậy $p_m \approx 1,013$ bar và nhiệt độ sôi $T = 61^0$C (trong trường hợp ước lượng nhiệt độ T không tốt, cần tiến hành đánh giá lại như trong ví dụ 1.1).

Tính nồng độ pha hơi:

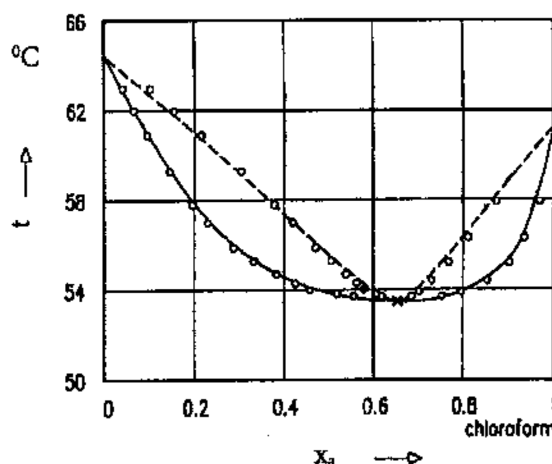
$$y_a = x_a.\gamma_a.p_a^0 / P = 0,1.2,1962.1,0066 / 1,0123 = 0,2184;$$

$$y_b = 0,7816.$$

Các kết quả tính cân bằng pha lỏng- hơi xem bảng sau:

x_a	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
y^*_a	0	0,2184	0,3831	0,4952	0,5673	0,6120	0,6396	0,6599	0,6864	0,7511	1,0000
T^0C	64,54	61,0	58,0	55,7	54,4	53,7	53,4	53,4	53,7	55,0	61,19

So sánh các kết quả tính cân bằng pha lỏng- hơi của hệ hai cấu tử Clorôphoóc – Mêtanol với các số liệu thực nghiệm được thể hiện trên hình 1.19 [Nagata, 1962].



Hình 1.19. Cân bằng pha lỏng – hơi của hệ hai cấu tử Clorôphoóc(a)– Mêtanol (b) xác định theo các số liệu của điểm đẳng phí (theo phương trình Margules)

1.8. HỆ SỐ HOẠT ĐỘ γ_i CỦA DUNG DỊCH VÔ DÙNG LOÃNG

Giá trị của các thông số trong các phương trình dùng để tính hệ số hoạt độ của các cấu tử, có thể tính trực tiếp từ các số liệu thực nghiệm về hệ số hoạt độ của dung dịch vô cùng loãng. Cho phương trình Wilson:

$$\ln\gamma_1^{\infty} = -\ln A_{12} - A_{21} + 1 \quad (1.54)$$

$$\ln\gamma_2^{\infty} = -\ln A_{21} - A_{12} + 1 \quad (1.55)$$

Ở đây: $\gamma_1^{\infty}, \gamma_2^{\infty}$ – hệ số hoạt độ của cấu tử 1 và 2 trong dung dịch vô cùng loãng;

A_{12} – Thông số của phương trình Willson cho cấu tử 1 trong hỗn hợp với cấu tử 2;

A_{21} – thông số của phương trình Willson cho cấu tử 2 trong hỗn hợp với cấu tử 1.

Phương pháp thực nghiệm để xác định hệ số hoạt độ trong dung dịch vô cùng loãng khá đơn giản và hệ thống thí nghiệm bao gồm một dụng cụ đo nhiệt độ sôi của dung dịch (ebulliometre) và một máy sắc kí để xác định nồng độ của dung dịch. Các phương pháp thí nghiệm được trình bày trong các tài liệu tham khảo [Conder J.R, et al., Physico – Chemical Measurement by Gas Chromatogaphy (Wiley)].

Pieratti và các cộng sự (1955) đã đưa ra các phương trình để dự đoán hệ số hoạt độ trong dung dịch vô cùng loãng có chứa nước, các hyđrôcacbon và một số các chất hữu cơ khác. Phương pháp này và các số liệu cần cho dự đoán hệ số hoạt độ được mô tả trong [Reid et al.(1987)].

1.9. XÁC ĐỊNH HỆ SỐ HOẠT ĐỘ TỪ CÁC SỐ LIỆU TAN LẪN TRONG NHAU CỦA CÁC CẤU TỬ

Đối với các hệ khi các pha lỏng tan một phần vào nhau, thì hệ số hoạt độ của các cấu tử trong vùng đồng thể có thể tính được từ các số liệu thực nghiệm về độ hòa tan của các chất trong nhau. Các phương pháp dùng để xác định hệ số hoạt độ trong trường hợp này đã được mô tả trong [Reid et al.(1987)]. Treybal (1963) [Treybal R.E(1963), Liquid Extraction, 2nd edn (McGraw– Hill)] đã chỉ ra rằng phương trình Van–Laar có thể có sử dụng được trong dự đoán hệ số hoạt độ của các cấu tử từ số liệu thực nghiệm về độ hòa tan hạn chế của các cấu tử trong nhau.

1.10. ĐƯỜNG CÂN BẰNG PHA LỎNG – HƠI

Đối với các hệ chỉ gồm hai cấu tử a và b, nồng độ phần mol y^*_a của cấu tử a trong pha hơi ở trạng thái cân bằng pha có thể tính theo định luật Dalton và Raoult:

$$y_a^* = \frac{p_{aL}}{p_{aL} + p_{bL}} = \frac{p_a^0.x_a}{p_a^0.x_A + p_b^0.x_b} \quad (1.56)$$

Do áp suất hơi bão hòa của các cấu tử tinh khiết p^0_a và p^0_b phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ nên phương trình trên thường được áp dụng tại nhiệt độ không đổi. Tuy nhiên, do tỷ số p^0_a / p^0_b thường ít phụ thuộc vào nhiệt độ, nên cân bằng pha lỏng– hơi thường được biểu diễn thông qua hệ số bay hơi tương đối α (các công thức từ 1.21 đến 1.23).

Cho hỗn hợp hai cấu tử:

$$\alpha_{ab} = p_a^0 / p_b^0 \quad \text{hoặc} \quad \alpha_{ab} = K_a / K_b$$

Cho hỗn hợp hai cấu tử, do $x_b = 1 - x_a$ nên:

$$y_a^* = \frac{\alpha_{ab}.x_a}{1+(\alpha_{ab}-1).x_a} \text{ hoặc } x_a^* = \frac{\alpha_{ab}^{-1}.y_a}{1+\left(\alpha_{ab}^{-1}-1\right).y_a} \quad (1.58)$$

Đồ thị của phương trình trên thường được gọi là "đường cân bằng pha" và được xây dựng tại nhiệt độ T = const.

Nếu như α_{ab} không phụ thuộc vào nhiệt độ thì phương trình trên cũng có thể áp dụng được cho các giá trị nhiệt độ và áp suất khác. Nhận xét này có ý nghĩa đặc biệt quan trọng cho quá trình chưng cất. Hình 1.5 (hàng thứ 3) biểu diễn đồ thị điển hình của phương trình đường cân bằng pha.

Đối với các hỗn hợp ba cấu tử, các phương trình cân bằng pha cho cấu tử a, b và c cũng có dạng tương tự:

$$y_a^* = \frac{p_a}{p_a + p_b + p_c} = \frac{x_a.p_a^0}{p_a^0.x_a + p_b^0.x_b + p_c^0.x_c} \quad (1.59)$$

Do $\alpha_{ac} = p_a^*/p_b^*$, $\alpha_{bc} = p_b^0/p_c^0$ và $x_c = 1 - x_a - x_b$ nên

$$y_a^0 = \frac{\alpha_{ac}.x_a}{1+\left((\alpha_{ac}-1)x_a + (\alpha_{bc}-1).x_b\right)} \quad (1.60)$$

$$y_b^0 = \frac{\alpha_{bc}.x_b}{1+\left((\alpha_{bc}-1)x_b + (\alpha_{bc}-1).x_b\right)} \quad (1.61)$$

Phương trình cân bằng pha tổng quát cho hỗn hợp nhiều cấu tử sẽ có dạng:

$$y_i^* = \frac{\alpha_{ik}.x_i}{1+\sum_{j=1}^{K-1}\left(\alpha_{jk}-1\right).x_j} \quad (1.62)$$

Ở đây: cấu tử k – cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất.

Các phương trình trên đúng cho các hỗn hợp lý tưởng. Trong trường hợp các hỗn hợp không lý tưởng, trong các phương trình trên thay cho nồng độ x_i phải sử dụng hoạt độ $a_i = \gamma_i.x_i$, trong đó γ_i là hệ số hoạt độ.

1.11. ĐƯỜNG CHƯNG CẤT

Giả thiết hỗn hợp lỏng gồm ba cấu tử và tại thời điểm đầu có nồng độ cấu tử i là x_{io}, và nồng độ cân bằng của cấu tử i ở trong pha hơi là y^*_{io}. Hơi sau đó được giả thiết ngưng tụ toàn phần. Như vậy, nồng độ của lỏng mới nhận được sau khi ngưng tụ hơi sẽ là $x_{i1} = y_{io}^*$. Các điểm x_{io} và x_{i1} sẽ được biểu diễn trên đồ thị tam giác. Hơi có nồng độ y^*_{i1} cân bằng với lỏng có nồng độ x_{i1} cũng sẽ tiếp tục được định nghĩa như ở trên. Nếu cứ tiếp tục thực hiện lần lượt quá trình như mô tả ở trên sẽ nhận được dãy giá trị $x_{i1}, x_{i2}, \ldots, x_{in}$. Sự khác nhau về nồng độ của lỏng của hai giá trị x_i liền kề nhau sẽ là một bậc cân bằng. Nếu qua các giá trị x_i vẽ một đường cong trên đồ thị tam giác thì đây sẽ là đường chưng cất.

Quá trình mô tả ở trên sẽ từng bước làm giàu cấu tử dễ bay hơi hơn và đi kèm theo đó là quá trình giảm nhiệt độ sôi của các hỗn hợp (hình 1.20). Đường chưng cất của các hỗn hợp lý tưởng có thể được biểu diễn bằng các phương trình đơn giản. Do với các hỗn hợp lý tưởng, hệ số bay hơi tương đối α = const nên phương trình cân bằng pha (1.58) có thể viết lại ở dạng sau:

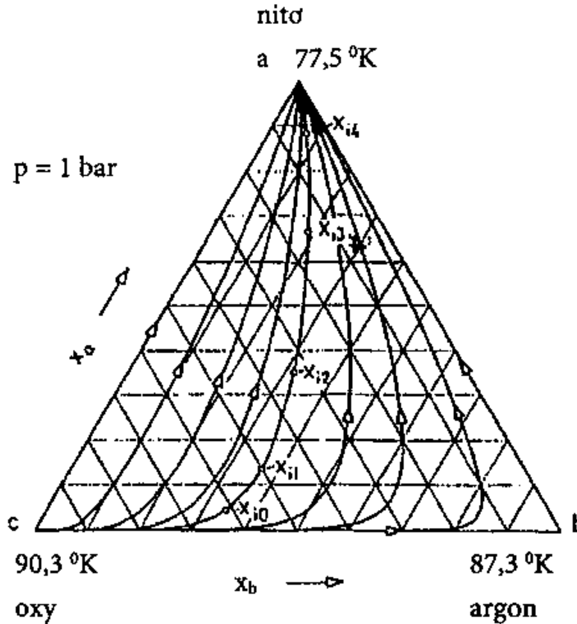
$$\frac{y_0}{1-y_o}=\alpha\frac{x_0}{1-x_0} \tag{1.63}$$

Ở đây, kí hiệu dưới dòng "0" chỉ trạng thái đầu.

Do khi xây dựng đường chưng cất chấp nhận giả thiết hơi bay lên được ngưng tụ toàn phần nên lỏng mới nhận được sau ngưng tụ sẽ có nồng độ $x_1 = y_0$. Vì vậy:

$$\frac{x_1}{1-x_1}=\alpha\frac{x_0}{1-x_0} \tag{1.64}$$

Tương tự, tại bậc thứ hai, do $x_2 = y_1$ nên:



Hình 1.20. Biểu diễn cân bằng pha của hệ ba cấu tử Nitơ–Argôn–Ôxy tại áp suất P = 1,0 bar bằng đường chưng cất trên đồ thị tam giác

$$\frac{x_2}{1-x_2}=\alpha.\frac{x_1}{1-x_1}=\alpha^2.\frac{x_0}{1-x_0} \tag{1.65}$$

Và cho bậc thứ n:

$$\frac{x_n}{1-x_n}=\alpha^n\frac{x_0}{1-x_0} \tag{1.66}$$

Công thức trên có thể viết lại ở dạng:

$$x_n=\frac{\alpha^n.x_0}{1+\left(\alpha^n-1\right).x_0} \tag{1.67}$$

Phương trình trên chính là phương trình đường chưng cất của các hỗn hợp lỏng lý tưởng. Phương trình này có dạng tương tự như phương trình đường cân bằng pha và chỉ khác nhau ở chỗ đại lượng α^n sẽ thay cho đại lượng α.

Cho hỗn hợp ba cấu tử:

$$x_{an} = \frac{\alpha_{ac}^{n}.x_{ao}}{1+\left(\alpha_{ac}^{n}-1\right).x_{a0}+\left(\alpha_{bc}^{n}-1\right).x_{bo}} \quad (1.68)$$

$$x_{bn} = \frac{\alpha_{bc}^{n}.x_{bo}}{1+\left(\alpha_{ac}^{n}-1\right).x_{a0}+\left(\alpha_{bc}^{n}-1\right).x_{bo}}$$

Tương tự, cho hỗn hợp nhiều cấu tử lý tưởng, đường chưng cất có thể được biểu diễn bằng phương trình tổng quát sau:

$$x_{in} = \frac{\alpha_{ik}^{n}.x_{io}}{1+\sum_{j=1}^{K-1}\left(\alpha_{jk}^{n}-1\right).x_{jo}} \quad (1.69)$$

Các đường chưng cất của các hỗn hợp lý tưởng, với các hệ số bay hơi tương đối α_{ik} = const có thể dễ dàng tính được bằng cách sử dụng phương trình trên.

Đối với các hỗn hợp lỏng không lý tưởng trong các phương trình trên, thay cho nồng độ x_i phải sử dụng hoạt độ $a_i = \gamma_i.x_i$, trong đó γ_i là hệ số hoạt độ của cấu tử i ở trong hỗn hợp.

Ở mức độ đánh giá thô, có thể coi các đường chưng cất là các đường đi của gradien lớn nhất trên bề mặt nhiệt độ sôi của các hỗn hợp. Các đường này cũng sẽ thể hiện đường lăn của các quả cầu trên bề mặt nhiệt độ sôi. Các đường chưng cất bao giờ cũng xuất phát từ nơi có điểm píc nhiệt độ sôi và kết thúc tại nơi có điểm lõm nhiệt độ sôi ở trên bề mặt nhiệt độ sôi. Chiều giảm nhiệt độ sôi thuận tiện hơn cả nên thể hiện bằng một mũi tên.

Ví dụ 1.7. Đường chưng cất của hỗn hợp lý tưởng ba cấu tử.

Hãy xác định đường chưng cất cho hỗn hợp Nitơ(a)– Acgôn(b) – Ôxy(c) đi qua điểm $x_{ao} = 0,05$, $x_{b0} = 0,36$. Biết hệ số bay hơi tương đối trung bình $\alpha_{ac} = 4,032$; $\alpha_{bc} = 1,339$.

Bài giải:

Áp dụng công thức (1.68):

$$x_{an} = \frac{\alpha_{ac}^{n}.x_{ao}}{1+\left(\alpha_{ac}^{n}-1\right).x_{a0}+\left(\alpha_{bc}^{n}-1\right).x_{bo}}$$

$$x_{bn} = \frac{\alpha_{bc}^{n}.x_{bo}}{1+\left(\alpha_{ac}^{n}-1\right).x_{a0}+\left(\alpha_{bc}^{n}-1\right).x_{bo}}$$

Cho trường hợp $n = 1$:

$$x_{a1} = \frac{4,032^{1}.0,05}{1+(4,032^{1}-1).0,05+(1,339^{1}-1).0,36} = \frac{0,2016}{1,2736} = 0,158$$

$$x_{b1} = \frac{1,339^{1}.0,36}{1,2736} = 0,3785$$

Cho trường hợp $n = 2$:

$$x_{a2} = \frac{4,032^2.0,05}{1+(4,032^2-1).0,05+(1,339^2-1).0,36} = \frac{0,3968}{2,0483} = 0,397$$

$$x_{b2} = \frac{1,339^2.0,36}{2,0483} = 0,3151$$

Cho trường hợp $n = -1$:

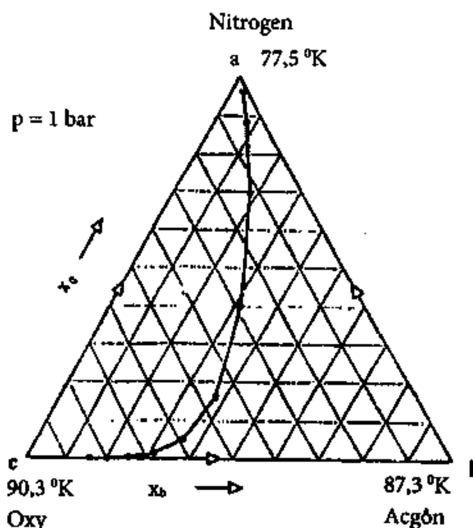
$$x_{a-1} = \frac{4,032^{-1}.0,05}{1+(4,032^{-1}-1).0,05+(1,339^{-1}-1).0,36} = \frac{0,0124}{0,8713} = 0,0142$$

$$x_{b-1} = \frac{1,339^{-1}.0,36}{0,8713} = 0,3086$$

Các kết quả tính xem trong bảng sau:

n	*Nitơ* x_a	*Acgôn* x_b	*Ôxy* x_c
−4	0,0003	0,159	0,8407
−3	0,001	0,202	0,797
−2	0,004	0,253	0,743
−1	0,014	0,309	0,677
0	0,050	0,360	0,590
1	0,158	0,379	0,463
2	0,397	0,315	0,288
3	0,693	0,183	0,125
4	0,883	0,077	0,040
5	0,961	0,028	0,011

Các kết quả trên được thể hiện bằng đồ thị trên hình 1.21. Đường chưng cất bắt đầu từ đỉnh Ôxy và kết thúc tại đỉnh Nitơ.



Hình 1.21. Xác định đường đi của đường chưng cất cho hỗn hợp hợp lý tưởng ba cấu tử Nitơ–Acgôn–Ôxy

Đường chưng cất của tám hệ khác nhau được biểu diễn trên hình 2.15. Cho từng trường hợp cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a được biểu diễn trên đỉnh của tam giác, cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian b được biểu diễn ở đỉnh bên phải của cạnh đáy tam giác, còn cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất c được biểu diễn tại đỉnh bên trái của cạnh đáy (các đỉnh a, b, c đi theo chiều kim đồng hồ).

Hỗn hợp được thể hiện trên hình 1.22A có hành vi hầu như lý tưởng. Ở đây tất cả các đường chưng cất đều xuất phát từ đỉnh c và kết thức tại đỉnh a của tam giác.

Trên hình 1.22B, các cấu tử a và b tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực tiểu có nhiệt độ sôi thấp nhất. Ở đây, tất cả các đường chưng cất đều kết thúc tại điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử a–b. Cũng như trong trường hợp lý tưởng, hỗn hợp này cũng có duy nhất một điểm xuất phát và một điểm kết thúc của các đường chưng cất.

Hệ được biểu diễn trên hình 1.22C là trường hợp phức tạp hơn so với các trường hợp ở trên. Ở đây, cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian b tạo thành với cấu tử có nhiệt độ sôi cao một hỗn hợp đẳng phí cực tiểu. Trong trường hợp này, các đường chưng cất hoặc bắt đầu từ đỉnh c, hoặc bắt đầu từ đỉnh b của tam giác và tất cả các đường này đều kết thúc tại đỉnh a. Trên đồ thị tam giác sẽ xuất hiện đường biên giới chưng cất, và đường này sẽ chia hỗn hợp ba cấu tử thành hai vùng chưng cất và mỗi vùng sẽ có các điểm xuất phát khác nhau của các đường chưng cất. Một cách gần đúng, có thể coi đường biên giới chưng cất đi theo tuyến của thung lũng trên bề mặt nhiệt độ sôi (như có thể thấy trên hình 1.8C).

Hệ ba cấu tử được biểu diễn trên hình 1.22D có hai điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử. Ở đây lại xuất hiện đường biên giới chưng cất chạy từ điểm đẳng phí hai cấu tử b–c về điểm đẳng phí hai cấu tử a–b. Đường biên giới chưng cất chia hỗn hợp ba cấu tử thành hai vùng chưng cất và mỗi vùng có điểm xuất phát của các đường chưng cất khác nhau.

Hình 1.22E biểu diễn hệ có ba điểm đẳng phí hai cấu tử và một điểm đẳng phí cực tiểu ba cấu tử. Ở đây ba đỉnh của tam giác đều là các điểm xuất phát của các đường chưng cất và tất cả các đường cong đều kết thúc tại điểm đẳng phí cực tiểu ba cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất. Các đường biên giới chưng cất chạy từ các điểm đẳng phí hai cấu tử về điểm đẳng phí ba cấu tử và chia hỗn hợp thành ba vùng chưng cất với các điểm xuất phát khác nhau của các đường chưng cất.

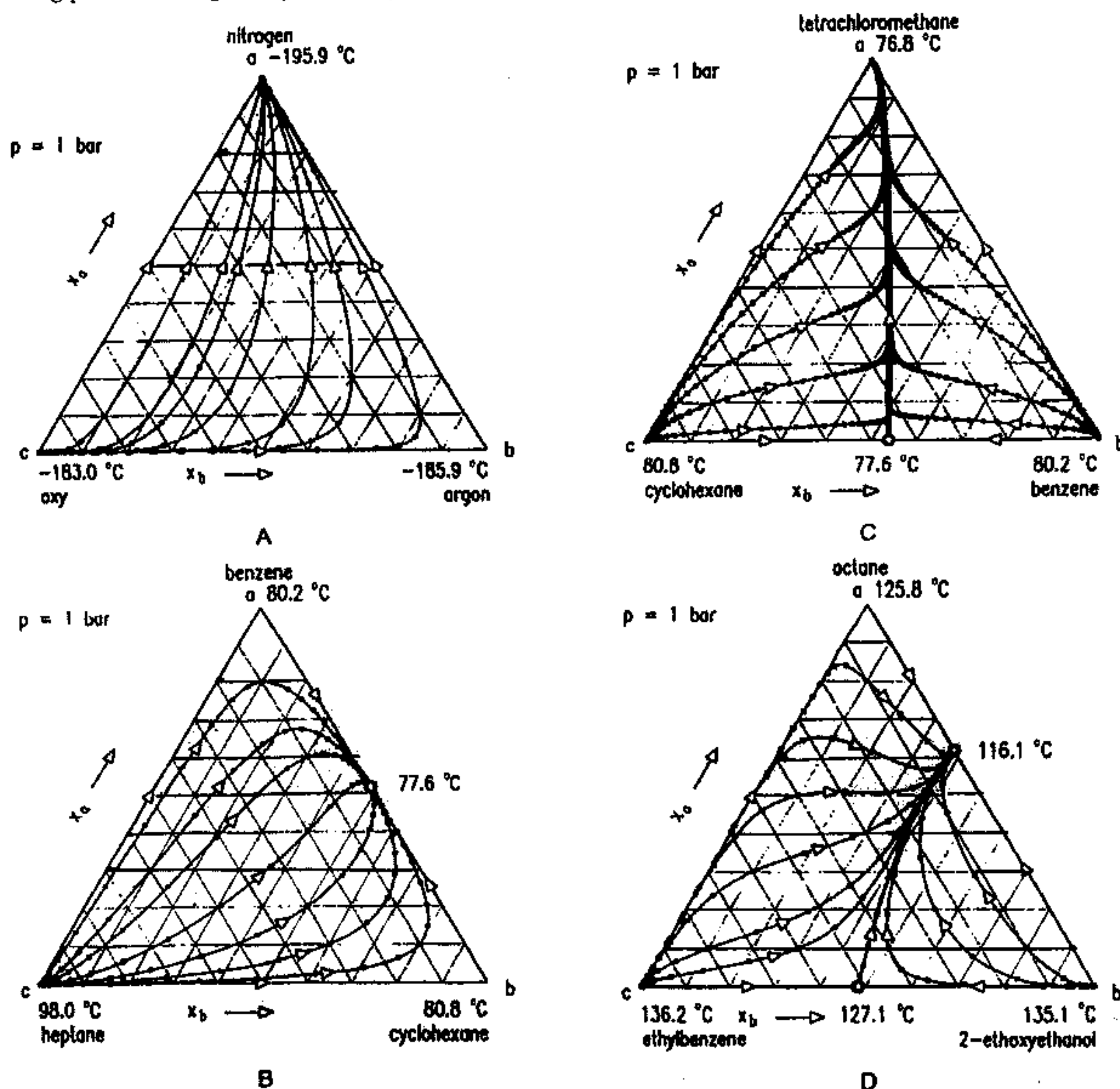
Hệ ba cấu tử có điểm đẳng phí hai cấu tử dị thể (nằm trong vùng có hai pha lỏng) b–c và một điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử a–b được thể hiện trên hình 1.22F. Có thể thấy ảnh hưởng rất yếu của vùng không tan lẫn của lỏng đến đường đi của các đường chưng cất.

Hệ ba cấu tử Axêtôn– Clorôphoóc– Axêtônitril (hình1.22G) tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực đại. Trong trường hợp này, tất cả các đường chưng cất đều xuất phát từ đỉnh c và kết thúc hoặc tại đỉnh b hoặc tại đỉnh a. Một đường biên giới chưng cất sẽ chạy từ đỉnh c có nhiệt độ sôi cao nhất đến điểm đẳng phí cực đại. Từ hình 1.8G, có thể nhận thấy một cách gần đúng đường biên giới chưng cất này đi theo tuyến của sống núi trên bề mặt nhiệt độ sôi.

Hệ ba cấu tử rất phức tạp Axêtôn – Clorôphoóc – Mêtanol được thể hiện trên hình 1.22H. Hệ này có hai điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử, một điểm đẳng phí cực đại hai cấu tử, và một điểm đẳng phí ba cấu tử kiểu yên ngựa. Ở hệ này có hai điểm xuất phát và hai điểm kết thúc của các đường chưng cất. Các đường biên giới chưng cất chia hệ này thành bốn vùng chưng cất với các điểm xuất phát và các điểm kết thúc khác nhau của các đường chưng cất.

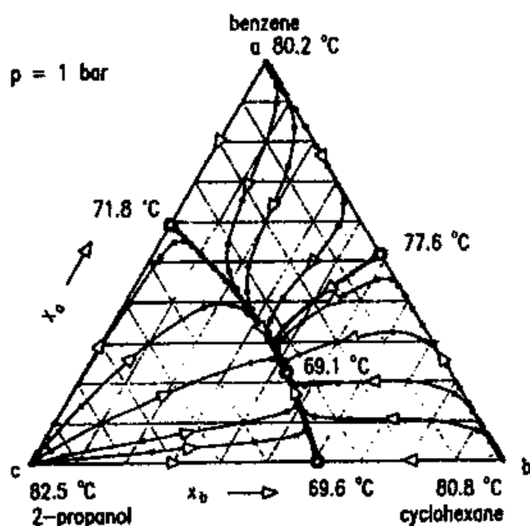
Biểu diễn cân bằng pha lỏng – hơi của hỗn hợp ba cấu tử bằng các đường chưng cất sẽ rất tiện lợi cho quá trình tính toán thiết kế và tổng hợp các hệ thống tách hỗn hợp. Trên các giản đồ tam giác,

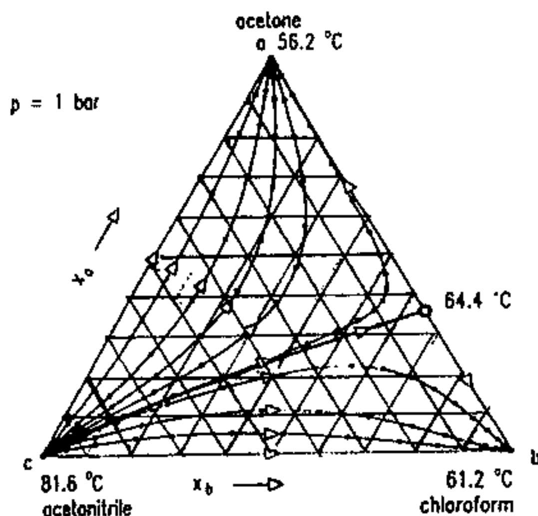
sự tồn tại của các điểm đẳng phí được thể hiện rõ ràng và thuận tiện. Ở các phần tiếp theo sẽ chỉ ra là các điểm xuất phát và điểm kết thúc của các đường chưng cất sẽ tương ứng với các hỗn hợp đáy hoặc hỗn hợp đỉnh của tháp chưng cất. Các đường biên giới chưng cất sẽ là các rào cản (barie) đối với quá trình chưng cất và trong đại đa số các trường hợp, nếu chỉ bằng phương pháp chưng cất sẽ không thể vượt qua được các rào cản này. Tầm quan trọng của đường biên giới chưng cất đối với hỗn hợp ba cấu tử cũng tương tự như tầm quan trọng của điểm đẳng phí đối với hỗn hợp hai cấu tử. Cần phải nhận thức một cách rõ ràng là các đường biên giới chưng cất hoặc sẽ là các thung lũng hoặc là các sống núi trên bề mặt nhiệt độ sôi. Vì vậy, các đường này sẽ chỉ chạy giữa các điểm lõm cục bộ của nhiệt độ sôi hoặc giữa các điểm píc của nhiệt độ sôi. Trong trường hợp tổng quát, các đường biên giới chưng cất không phải là đường thẳng mà ít hay nhiều sẽ là các đường cong.

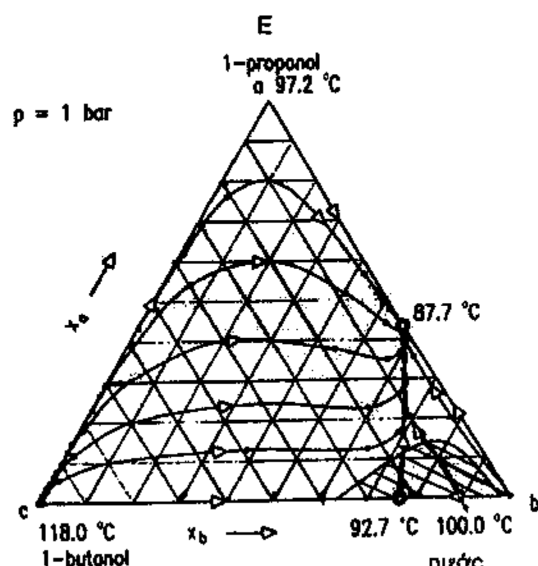


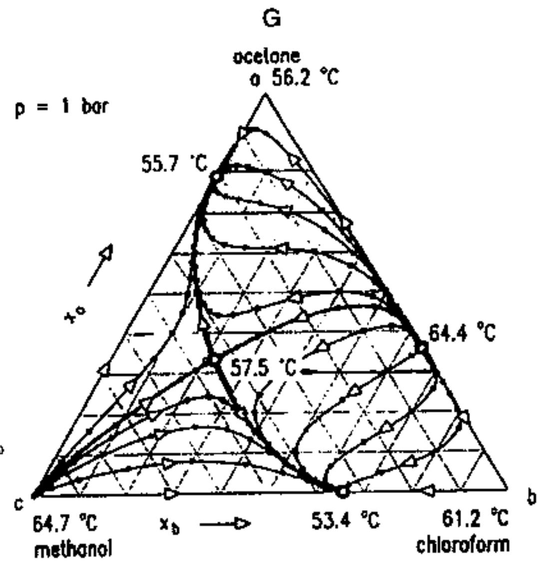
Hình 1.22. Cân bằng pha lỏng – hơi của các hỗn hợp ba cấu tử tại áp suất p = 1,013 bar (101,3 kPa).

Các đường chưng cất xuất phát từ điểm có nhiệt độ cực đại về điểm có nhiệt độ cực tiểu. Các đường biên giới chưng cất được thể hiện bằng các đường đậm. Vùng "gạch – gạch" thể hiện vùng tồn tại của hai pha lỏng. Vòng tròn "o" kí hiệu điểm đẳng phí.









Hình 1.22. (tiếp theo)

Ví dụ 1.8. Hệ số hoạt độ của hệ ba cấu tử.

Hãy xác định các hệ số hoạt độ của hỗn hợp Axêtôn(a) – Clorôphoóc(b) – Mêtanol(c) tại nhiệt độ $t = 50^oC$ và tại nồng độ phần mol $x_a = 0{,}25$, $x_b = 0{,}35$, $x_c = 0{,}40$ theo phương trình Wilson.

Bài giải

1. Các thông số của phương trình Wilson từ bảng 1.4:

Axêtôn (a):	$\hat{V}_a = 74{,}05$;	$\lambda_{ab} - \lambda_{aa} = 28{,}8819$;	$\lambda_{ac} - \lambda_{aa} = -170{,}1753$.
Clorôphoóc (b):	$\hat{V}_b = 80{,}67$;	$\lambda_{ba} - \lambda_{bb} = -484{,}385$;	$\lambda_{bc} - \lambda_{bb} = -351{,}3486$.
Mêtalnol (c):	$\hat{V}_c = 40{,}73$;	$\lambda_{ca} - \lambda_{cc} = 594{,}1757$;	$\lambda_{cb} - \lambda_{cc} = 1748{,}1927$.

2. Xác định các thông số A_{ij} tại T = 323^{0}K:

$$A_{ab} = \frac{\hat{V}_b}{\hat{V}_a}.\exp(-\frac{\lambda_{ab} - \lambda_{aa}}{RT}) = \frac{80,67}{74,05}.\exp(-\frac{28,8819}{1,98721.323}) = 1,0415$$

$$A_{ac} = \frac{\hat{V}_c}{\hat{V}_a}.\exp(-\frac{\lambda_{ac} - \lambda_{aa}}{RT}) = \frac{40,73}{74,05}.\exp(-\frac{-170,1753}{1,98721.323}) = 0,7170$$

$$A_{ba} = \frac{\hat{V}_a}{\hat{V}_b}.\exp(-\frac{\lambda_{ba} - \lambda_{bb}}{RT}) = \frac{74,05}{80,67}.\exp(-\frac{-484,385}{1,98721.323}) = 1,9523$$

$$A_{bc} = \frac{\hat{V}_c}{\hat{V}_b}.\exp(-\frac{\lambda_{bc} - \lambda_{bb}}{RT}) = \frac{40,73}{80,67}.\exp(-\frac{-351,3486}{1,98721.323}) = 0,8728$$

$$A_{ca} = \frac{\hat{V}_a}{\hat{V}_c}.\exp(-\frac{\lambda_{ca} - \lambda_{cc}}{RT}) = \frac{74,05}{40,73}.\exp(-\frac{594,1757}{1,98721.323}) = 0,7204$$

$$A_{cb} = \frac{\hat{V}_b}{\hat{V}_c}.\exp(-\frac{\lambda_{cb} - \lambda_{cc}}{RT}) = \frac{80,67}{40,73}.\exp(-\frac{1748,1927}{1,98721.323}) = 0,1300$$

3. Tính các hệ số hoạt độ theo các công thức của Wilson:

$$\ln\gamma_a = 1 - \ln(x_a + A_{ab}.x_b + A_{ac}.x_c) - \frac{x_a}{x_a + A_{ab}x_b + A_{ac}x_c}$$

$$- \frac{A_{ba}x_b}{A_{ba}x_a + x_b + A_{bc}x_c} - \frac{A_{ca}x_c}{A_{ca}x_a + A_{cb}x_b + x_c}$$

$$= 1 - \ln(0,25 + 1,0415.0,35 + 0,7170.0,4) - \frac{0,25}{0,25 + 1,0415.0,35 + 0,7170.940} -$$

$$\frac{1,9523.0,35}{1,9523.0,25 + 0,35 + 0,8728.0,40} - \frac{0,7204.0,4}{0,7204.0,25 + 0,1300.0,35 + 0,4}$$

$= 1 + 0,103889 - 0.277369 - 0,57552 - 0,4606138 = -0,2096138.$

$\gamma_a = \exp(-0,2096138) = 0,81089.$

$$\ln\gamma_b = 1 - \ln(A_{ba}.x_a + x_b + A_{bc}.x_c) - \frac{A_{ab}x_a}{x_a + A_{ab}x_b + A_{ac}x_c}$$

$$- \frac{x_b}{A_{ba}x_a + x_b + A_{bc}x_c} - \frac{A_{cb}x_c}{A_{ca}x_a + A_{cb}x_b + x_c}$$

$= 1 - 0,1716 - 0,2889 - 0,2948 - 0,0831 = 0,1616.$

$\gamma_b = \exp(0,1616) = 1,1754.$

$$\ln\gamma_c = 1 - \ln(A_{ca}x_a + A_{cb}.x_b + x_c) - \frac{A_{ac}x_a}{x_a + A_{ab}x_b + A_{ac}x_c}$$

$$- \frac{A_{bc}x_b}{A_{ba}x_a + x_b + A_{bc}x_c} - \frac{x_c}{A_{ca}x_a + A_{cb}x_b + x_c}$$

$= 1 + 0,4690 - 0,1989 - 0,2573 - 0,6394 = 0,3734$

$\gamma_c = \exp(0,3734) = 1,4527$

4. Hệ số hoạt độ của cấu tử a trong dung dịch vô cùng γ_a^{∞} theo cấu tử a (axêton):

4.1. Axêton trong Mêtanol: $x_a \to 0$; $x_b = 0$:

$$\ln(\gamma_a^{\infty})_c = 1 - \ln A_{ac} - A_{ca} = 1 - \ln(0{,}717) - 0{,}7204 = 0{,}6123.$$

$$(\gamma_a^{\infty})_c = 1{,}8446$$

4.2. Axêton trong clorôphoóc : $x_a \to 0$; $x_c = 0$:

$$\ln(\gamma_a^{\infty})_b = 1 - \ln A_{ab} - A_{ba} = 1 - \ln(1{,}0415) - 1{,}9523 = -0{,}9930$$

$$(\gamma_a^{\infty})_b = 0{,}3705.$$

4.3. Axêton trong dung dịch có nồng độ mêtanol và clorôphoóc bằng nhau ($x_b = x_c = 0.5$); $x_a \to 0$:

$$\ln(\gamma_a^{\infty})_{b,c} = 1 - \ln(0{,}5(A_{ab} + A_{ba})) - \frac{A_{ba}}{A_{bc}+1} - \frac{A_{ca}}{A_{cb}+1}$$

$$= 1 - \ln(0{,}5.(1{,}0415+0{,}717)) - \frac{1{,}9523}{0{,}8728+1} - \frac{0.7204}{0.13+1} = -0{,}5513$$

$$(\gamma_a^{\infty})_{b,c} = 0{,}5762.$$

Ví dụ 1.9. Nhiệt độ sôi của hỗn hợp ba cấu tử không lý tưởng.

Hãy xác định nhiệt độ sôi của hỗn hợp ba cấu tử Axêton(a) – Clorôphoóc(b) – Mêtanol(c) tại áp suất p = 1 bar. Nồng độ phần mol của các cấu tử trong lỏng: $x_a = 0{,}25$; $x_b = 0{,}35$; $x_c = 0{,}40$. Hãy áp dụng phương trình Wilson và hãy tính nồng độ của các cấu tử trong pha hơi.

Bài giải

Các hằng số trong phương trình Antoine của các cấu tử i (bảng 1.1):

i	A_i	B_i	C_i
Axêton(a)	9,76775	2787,498	–43,486
Clorôphoóc(b)	9,3936	2696,249	–46,918
Mêtanol(c)	11,98705	3643,314	–33,424

1. Chọn sơ bộ nhiệt độ sôi của hỗn hợp: chọn t = 50°C (hình 1.8H)

2. Tính áp suất hơi bão hòa p^0_i của các cấu tử tại t = 50°C theo phương trình Antoine (1.6'):

$$p_a^0 = 0{,}8191 \text{ bar},\ p^0_b = 0{,}6926 \text{ bar},\ p_c^0 = 0{,}554 \text{ bar}.$$

3. Tính hệ số hoạt độ γ_i của các cấu tử theo phương trình Wilson (ví dụ 1.8):

$$\gamma_a = 0{,}8109; \quad \gamma_b = 1{,}1754; \quad \gamma_c = 1{,}4527.$$

4. Tính áp suất hơi p_m của hỗn hợp:

$$p_m = \Sigma p_i^0.x_i.\gamma_i = 0{,}25.\ 0{,}8191.\ 0{,}8109 + 0{,}35.\ 0{,}6926.\ 1{,}1754 + 0{,}40.\ 0{,}554.\ 1{,}4527$$

$$= 0{,}7736 \text{ bar} \neq 1 \text{ bar}.$$

Như vậy chọn t = 50°C không hợp lý.

1.a Đánh giá lại nhiệt độ $t_{sôi}$ của hỗn hợp. Sự phụ thuộc nhiệt độ sôi của hỗn hợp vào áp suất p_m có thể mô tả gần đúng bằng phương trình Antoine bằng cách sử dụng hệ số hiệu chỉnh ϕ (Ví dụ 1.1). Ở đây, do áp suất hơi bão hòa của cấu tử b lớn nhất nên sẽ sử dụng hệ số hiệu chỉnh ϕ_b:

$$\phi_b = \frac{p_m}{p_b^0} = \frac{0,7736}{0,6926} = 1,1170 \quad (1.6')$$

Theo phương trình Antoine (1.6'):

$$t = \frac{B_b}{A_b - \ln(p/\phi_b)} - C_b = \frac{2696,249}{9,3936 - \ln(1/1,1170)} + 46,918 = 330,61\ ^0K = 57,46\ ^0C$$

2.a Áp suất hơi bão hòa p_i^0 tại t = 57^{0}C theo phương trình Antoine:

p_a^0 = 1,0448 bar; p^0_b = 0,8816 bar; p^0_c = 0,7473 bar.

3.a Tính các hệ số hoạt độ tại t = 57^{0}C (ví dụ 1.8):

γ_a = 0,811; γ_b = 1,178; γ_c = 1,449.

4.a Tính áp suất hơi của hỗn hợp p_m:

$p_m = \Sigma x_i.p_i^0.\gamma_i$ = 0,25.1,0448.0,811 + 0,35.0,8816.1,178 + 0,40.0,7473.1,449 = 1,0085 bar.

Như vậy $p_m \approx 1$ bar. Vậy nhiệt độ t = 57^{0}C có thể chấp nhận được.

5. Thành phần của bọt hơi đầu tiên:

$y_a = p_a/p$ = (0,25.1,0448)/p = 0,2113/1,0085 = 0,210.

$y_b = p_b/p$ = 0,3635/1,0085 = 0,3605.

$y_c = p_c/p$ = 0,4331 /1,0085 = 0,4295.

***Ví dụ 1.10*.** Xác định đường biên giới chưng cất của hỗn hợp ba cấu tử không lý tưởng.

Hãy xác định đường biên giới chưng cất của hỗn hợp Octane (a) – 2–Ethoxyêthanol (b) – ethylbenzene (c) tại áp suất p = 1,013 bar.

Bài giải

1. Đánh giá sơ bộ đường biên giới chưng cất:

Đường biên giới chưng cất sẽ xuất hiện khi trong hệ có ít nhất hai điểm xuất phát hoặc hai điểm kết thúc của các đường chưng cất. Hình 1.22D cho thấy hệ trên có hai điểm xuất phát của các đường chưng cất, và đường biên giới chưng cất sẽ chạy từ điểm có nhiệt độ sôi cực tiểu cục bộ (ở đây là từ điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử b–c) đến điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử a–b có nhiệt độ sôi thấp hơn.

2. Tính đường đi của đường biên giới chưng cất:

Các thông số của phương trình Antoine và phương trình Wilson (bảng 1.1 và bảng 1.4):

	Octane (a)	***2-ethoxyethanol***	***Ethylbenzene (c)***
Hằng số của phương trình Antoine	A_a = 9,34011	A_b = 11,38407	A_c = 9,41928
	B_a = 3128,752	B_b = 4149,028	B_c = 3291,661

	$C_a = -63{,}295$	$C_b = -43{,}150$	$C_c = -59{,}383$
Thể tích mol	$\hat{V}_a = 163{,}54$	$\hat{V}_b = 97{,}41$	$\hat{V}_c = 123{,}07$
Thông số của phương trình Wilson	$\lambda_{ab} - \lambda_{aa} = 401{,}746$; $\lambda_{ba} - \lambda_{bb} = 1221{,}125$; $\lambda_{ca} - \lambda_{cc} = -9{,}290$		
	$\lambda_{ac} - \lambda_{aa} = 256{,}167$; $\lambda_{bc} - \lambda_{bb} = 744{,}668$; $\lambda_{cb} - \lambda_{cc} = 67{,}122$		

Chọn điểm xuất phát: chọn điểm biểu diễn hỗn hợp ba cấu tử ở gần ngay điểm đẳng phí b–c ($x_b = 0{,}483$; $x_c = 0{,}517$; $T = 127{,}1^0C$).

Điểm được chọn có nồng độ : $x_a = 0{,}024$; $x_b = 0{,}469$; $x_c = 0{,}507$.

2.1. Xác định nhiệt độ sôi của hỗn hợp (Ví dụ 1.9): chọn sơ bộ $t = 127{,}2^0C = 400{,}35\ ^0K$

2.2. Áp suất hơi bão hòa p_i^0 của các cấu tử tại $t = 127{,}2^0C$ theo phương trình Antoine:

$$\frac{p_i^o}{bar} = \exp(A_i - \frac{B_i}{t/{}^0K + C_i});$$

$p_a^0 = 1{,}0592$ bar; $p_b^0 = 0{,}7935$ bar; $p_c^0 = 0{,}7909$ bar.

2.3. Tính các hệ số hoạt độ γ_i theo phương trình Wilson (ví dụ 1.8):

$\gamma_a = 2{,}001$; $\gamma_b = 1{,}266$; $\gamma_c = 1{,}227$

2.4. Tính áp suất hơi p_m của hỗn hợp tại $t = 127{,}2^0C$:

$$p_m = \Sigma x_i.p_i^0.\gamma_i = 0{,}024.1{,}0529.2{,}001 + 0{,}469.0{,}7935.1{,}266 + 0{,}507.0.7909.1{,}227$$
$$= 0{,}0509 + 0{,}4711 + 0{,}4920 = 1{,}0140 \text{ bar.}$$

Vậy $p_m \approx 1$bar và nhiệt độ đã chọn $t = 127{,}2^0C$ là thích hợp (trong trường hợp nếu nhiệt độ t đã chọn không thích hợp cần phải xác định lại như ở ví dụ 1.1).

2.5. Tính thành phần của bọt hơi đầu tiên:

$y_a = p_a/ p = 0{,}0509/ 1{,}0140 = 0{,}0500$

$y_b = p_b / p = 0{,}4711/ 1{,}0140 = 0{,}4646$

$y_c = p_c/ p = 0{,}4920 / 1{,}0140 = 0{,}4852.$

2.6. Thành phần của hỗn hợp lỏng mới nhận được khi ngưng tụ hoàn toàn hơi: $x_a = 0{,}0500$; $x_b = 0{,}465$; $x_c = 0{,}485$.

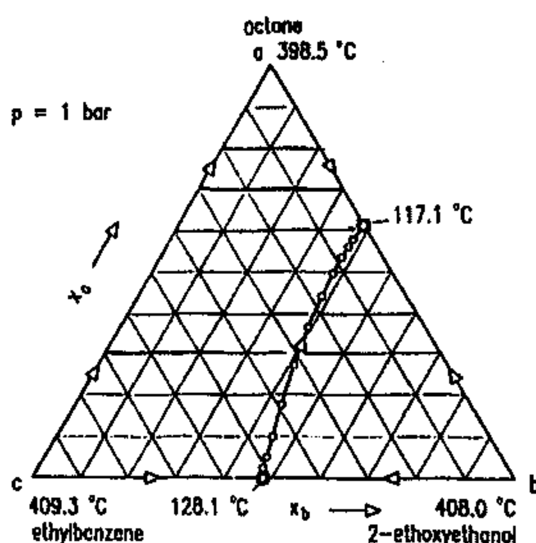
Đây là điểm xuất phát mới.

Tính lặp lại các bước từ 2.1 đến 2.6. Các kết quả tính toán xem bảng sau:

Bước	x_a	x_b	x_c	$t,^0C$	γ_a	γ_b	γ_c
0	0,024	0,469	0,507	127,2	2,011	1,266	1,227
1	0,050	0,465	0,485	126,3	1,939	1,282	1,216
2	0,099	0,452	0,449	124,8	1,813	1,320	1,197
3	0,176	0,432	0,392	123,1	1,653	1,389	1,172

4	0,271	0,410	0,319	121,4	1,509	1,482	1,512
5	0,364	0,393	0,243	120,1	1,409	1,576	1,143
6	0,440	0,384	0,176	119,2	1,351	1,651	1,141
7	0,496	0,380	0,124	118,5	1,318	1,703	1,143
8	0,535	0,379	0,086	118,1	1,300	1,736	1,146
9	0,561	0,380	0,059	117,8	1,290	1,754	1,149
10	0,579	0,381	0,040	117,6	1,284	1,766	1,151

Trên đồ thị tam giác (hình 1.23), các kết quả tính được thể hiện bằng đường cong chạy từ điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử b–c đến điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử a–b. Đường biên giới chưng cất nhận được là đường cong và các thông tin về độ cong của đường biên chưng cất sẽ có vai trò rất quan trọng đối với quá trình chưng cất.



Hình 1.23. Đường biên giới chưng cất của hệ Octan– 2–ethoxyethanol–ethylbenzen tính theo phương trình Wilson

1.12. TÍNH CÂN BẰNG PHA LỎNG – HƠI THEO CÁC PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Phương pháp tính cân bằng pha lỏng– hơi từ các số liệu về enthalpy dư thường được áp dụng cho các hệ chỉ có pha lỏng không lý tưởng. Tuy nhiên, do định luật Dalton không áp dụng được ở áp suất cao, khi pha hơi có thể có hành vi khác với các hành vi lý tưởng, nên phương pháp trên không áp dụng được cho các hệ khi cả pha lỏng và pha hơi đều là các hỗn hợp không lý tưởng. Đối với các hệ loại này, một trong các phương pháp hiệu quả để tính cân bằng pha lỏng– hơi ở áp suất cao chính là phương pháp sử dụng các phương trình trạng thái để mô tả cả hai pha lỏng và pha hơi với độ chính xác cần thiết.

Trong các phương trình trạng thái ở áp suất cao, thay cho áp suất riêng phần p_i đại lượng phugát f_i sẽ được sử dụng. Tại trạng thái cân bằng pha:

$$f_i^v = f_i^L \qquad (1.70)$$

Ở đây: f_i^v và f_i^L – phugát của cấu tử i ở trong pha hơi và pha lỏng.

Tương tự như các phương trình (1.2) và (1.3), khi sử dụng hệ số phugát $\phi_i = f_i / p_t$, có thể viết được phương trình sau:

$$\phi_i^V . y_i . p_t = \phi_i^L . x_i . p_t \qquad (1.71)$$

Do hằng số cân bằng pha $K_i = y_i / x_i$ nên:

$$K_i = \phi_i^L / \phi_i^V \qquad (1.72)$$

Như vậy, hằng số cân bằng pha K_i có thể tính được từ các hệ số phugát của hai pha lỏng và pha hơi.

Từ các định luật về nhiệt động học, Prausnitz đã đưa ra được phương trình chính xác sau đây:

$$RT \ln \phi_i^L = \int_0^P \left(\hat{V} - RT / p \right) dp \qquad (1.73)$$

Ở đây: $\hat{V}_i = \left(\partial V / \partial n_i \right)_{P,T}, n_{j \neq i}$ – thể tích mol riêng phần của cấu tử i;

$V = \Sigma \hat{V}_i . n_i$ – thể tích tổng cộng của hỗn hợp.

Thể tích mol $\hat{V}_i$ và đạo hàm $(\partial V / \partial n_i)$ sẽ được xác định bằng cách sử dụng các phương trình trạng thái thích hợp.

Hành vi của chất lỏng thực tinh khiết có thể được thể hiện qua hệ số nén Z:

$$Z = p \hat{V} / (RT) \qquad (1.74)$$

Đối với các chất lỏng lý tưởng Z = 1 và sự sai khác giá trị của Z so với giá trị 1 chính là thước đo mức độ không lý tưởng của lỏng.

Để mô tả hành vi không lý tưởng của các chất lỏng tinh khiết, có thể sử dụng hai loại phương trình trạng thái khác nhau. Một trong các phương trình này chính là phương trình trạng thái bậc ba của Waals:

$$Z = \frac{\hat{V}}{\hat{V} - b} - \frac{a}{RT.\hat{V}} \qquad (1.75)$$

Các hệ số a, b có thể được giải thích bằng lực tương tác giữa các lực và giữa các thể tích của các phân tử.

Loại phương trình trạng thái thứ hai được thiết lập dựa vào phương trình hệ số virial:

$$Z = 1 + B / \hat{V} + C / \hat{V}^2 + \ldots \qquad (1.76)$$

Lực tương tác giữa các phân tử được mô tả thông qua các hệ số B, C,.... Đối với các chất lỏng tinh khiết, các hệ số này chỉ là hàm số của nhiệt độ.

Cả hai loại phương trình trạng thái trên đều đã được cải tiến và hoàn thiện nhiều lần nhằm đưa ra được phương trình mô tả quan hệ giữa áp suất – thể tích – nhiệt độ áp dụng được cho cả pha lỏng và pha hơi. Một số phương trình trạng thái quan trọng xem trong bảng sau.

Bảng 1.7. Một số phương trình trạng thái bậc ba

Kiểu phương trình	*Phương trình*
Van der Waals	$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{R.T.v}$; $a = \frac{27.R^2 T_{cr}^2}{64.p_{cr}}$; $b = \frac{R.T_{cr}}{8.p_{cr}}$;
Redlich–Kwong	$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{R.T^{3/2}.(v+b)}$; $a = 0,42748.R^2.T_{cr}^{2.5} / P_{cr}$; $b = 0,08664.R.T_{cr} / p_{cr}$

Redlich–Kwong–Soave	$Z=\frac{v}{v-b}-\frac{a(T)}{R.T.(v+b)}$ $a(T)=0,42748.\frac{R^2.T_{cr}^2}{p_{cr}}.\alpha(T)$ $\alpha(T)=\left[1+\left(0,48+1,574.\omega-0,176.\omega^2\right).(1-\sqrt{T/T_{cr}})\right]^2$ $b=0,08664.R.T_{cr}/p_{cr}$
Peng–Robinson	$Z=\frac{v}{v-b}-\frac{a(T).v}{R.T.\left[v.(v+b)+b(v-b)\right]}$ $a(T)=0,45724.\frac{R^2T_{cr}^2}{p_{cr}}.\alpha(T)$ $\alpha(T)=\left[1+(0,37464+1,54226.\omega-0,26992.\omega^2).(1-\sqrt{T/T_{cr}})\right]^2$ $b=0,0778.R.T_{cr}/p_{cr}$

Trong các phương trình trên: ω – yếu tố lệch tâm; α – hệ số phụ thuộc vào nhiệt độ của thông số a.

Các phương trình trạng thái dùng để xác định cân bằng pha lỏng– hơi phải thể hiện được chính xác hỗn hợp các chất, và cũng phải bao gồm các phương trình mô tả được các cấu tử tinh khiết như là trường hợp riêng. Vì vậy các phương trình trạng thái của các hỗn hợp thường xuất phát từ các phương trình trạng thái của các chất tinh khiết bằng cách sử dụng các hệ số phụ thuộc vào nồng độ. Tuy nhiên, ở thời điểm hiện tại các phương trình trạng thái của các hỗn hợp chưa thể xây dựng được chỉ bằng phương pháp lý thuyết, vì vậy để có được các phương trình này vẫn phải sử dụng các quy tắc kết hợp mang tính kinh nghiệm. Về nguyên tắc, các phương trình cho enthalpy dư có thể được sử dụng thành công để thiết lập các quy tắc trộn [Wagner 1985]. Dưới đây sẽ minh họa trình tự thiết lập các quy tắc trộn bằng cách sử dụng phương trình trạng thái Redlich –Kwong – Soave (RKS) [Soave 1972]:

$$Z=\frac{\hat{V}}{\hat{V}-b}-\frac{a}{RT.(\hat{V}+b)} \qquad (1.77)$$

Các hệ số a và b có thể xác định được từ các giá trị của áp suất p_{cr} và nhiệt độ T_{cr} tới hạn và yếu tố lệch tâm ω của các chất tinh khiết:

$$a = 0,42747.\alpha.R^2.T^2_{cr}/p_{cr}$$

Ở đây: $\alpha = [1+(0,48+1,574.\omega-0,176.\omega^2).(1-\sqrt{T/T_{cr}})]^2$.

Và $b = 0,08664.R.T_{cr}/p_{cr}$ (1.78)

Đối với các hỗn hợp có thể áp dụng các quy tắc trộn sau đây của cấu tử *i* và *j*:

$$a=\sum_i\sum_j x_i.x_j.a_{ij}$$

Ở đây: $a_{ij}=\sqrt{a_ia_j}(1-k_{ij})$, với $k_{ii} = 0$ (1.79)

Các giá trị của k_{ij} cho $i \neq j$ có thể tìm trong bảng (1.8).

$$b=\sum_i x_ib_i \qquad (1.79a)$$

Thay phương trình (1.77) vào phương trình (1.73) sẽ nhận được công thức:

$$\ln\phi_i=\frac{b_i}{b.R.T}.(p\hat{V}-RT)-\ln\left(\frac{p}{RT}\left(\hat{V}-b\right)-\frac{a}{b.R.T}\right).\left(\frac{2}{a}.\sum\left(x_j.a_{ij}\right)-\frac{b_i}{b}\right).\ln\left(\frac{\hat{V}+b}{\hat{V}}\right) \qquad (1.80)$$

Bảng 1.8A. Các thông số của phương trình trạng thái Redlich – Kwong – Soave cho một số chất [Knapp et al .1982]

Công thức	Tên chất	Thông số tới hạn				
		$\hat{M}$, g/mol	T_{cr}, ^0K	p_{cr}, bar	$\hat{V}_{cr}$, cm^3/mol	ω
Ar	Argon	39,948	150,71	48,64	74,848	0,000
CH_4	Methane	16,040	190,63	46,17	99,418	0,010
CO	Carbon monoxide	28,011	132,95	34,99	89,288	0,093
CO_2	Carbon dioxide	44,01	304,15	73,76	92,863	0,231
C_2H_2	Acetylene	26,038	309,45	62,42	113,436	0,180
C_2H_4	Ethylene	28,054	282,41	50,50	131,636	0,087
C_2H_6	Ethane	30,070	305,43	48,84	146,699	0,099
C_3H_6	Propylene	42,080	365,05	46,00	183,799	0,140
C_3H_8	Propane	44,090	369,82	42,50	200,830	0,152
H_2	Hydrogen	2,016	43,60	20,47	51,453	0,000
N_2	Nitrogen	28,013	126,15	33,94	88,586	0,045

Bảng 1.8B. Các thông số k_{ab} của phương trình trạng thái Redlich – Kwong – Soave cho một số chất

K_{ab}	Ar	CH_4	CO	CO_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	H_2	N_2
Ar	0										
CH_4	0,0252	0									
CO		0,0322	0								
CO_2		0,0933		0							
C_2H_2					0						
C_2H_4		0,0189		0,0533	0,0596	0					
C_2H_6		-0,0078	-0,0278	0,1363		0.0089	0				
C_3H_6		0,0289		0,0944	-0,4200		0,0026	0			
C_3H_8		0,0090	0,0156	0,1289			-0,0022	0,0033	0		
H_2		-0.0222	0,0804	-0,3426	```	-0,0681	-0,1667	-0,3233	-0,2359	0	
N_2	0.000	0.0278	0.0374	-0,0315		0,0798	0,0407	0,0900	0,0763	0,0978	0

Để giải phương trình trên cho từng pha cần phải đánh giá sơ bộ các giá trị nồng độ và thể tích mol của từng pha, sau đó sử dụng phương trình (1.77) để hoàn thiện dần các giá trị này tại từng bước tính lặp. Tiếp theo, cần phải tính hệ số cân bằng pha K cho từng cấu tử theo phương trình (1.72) và dùng các giá trị K tìm được để kiểm tra nồng độ giả thiết của các pha. Phương pháp lặp này thường hội tụ về kết quả cần tìm. Ngoài ra cũng có thể sử dụng các phương pháp trên để giải phương trình (1.80), nhưng khi sử dụng các phương pháp này cần phải chọn được các giá trị tại thời điểm đầu gần với giá trị của nghiệm cần tìm [Asselinneau et al. 1979]. Ứng dụng phương trình trạng thái Redlich– Kwong – Soave cho hệ ba cấu tử được thể hiện trong ví dụ sau.

Ví dụ 1.11. Đánh giá cân bằng pha lỏng – hơi của hệ ba cấu tử bằng phương trình trạng thái.

Hãy xác định áp suất của hệ và thành phần của pha hơi khi hỗn hợp lỏng sôi ở t = 200⁰K. Hỗn hợp gồm 5% mol hyđrô, 70% mol mêtan và 25%mol êtan. Hãy sử dụng phương trình Soave – Redlich–Kwong (SRK). Các số liệu và các thông số của phương trình Soave – Redlich – Kwong (từ bảng 1.8) như sau:

	Hyđrô (a)	***Mêtan (b)***	***Êtan (c)***
Thành phần pha lỏng	0,050	0,700	0,250
Nhiệt độ tới hạn t_{cr}, ⁰K	43,6	190,63	305,43
Áp suất tới hạn P_{cr}, bar	20,47	46,17	48,84
Yếu tố lệch tâm ω	0,00	0,01	0,099
Thông số k_{ij}	k_{ab} = –0,0222	k_{bc} = –0,0078	k_{ac} = –0,1667

Bài giải

Để giải bài toán trên sẽ sử dụng công thức $K_i = y_i/ x_i = \phi_i^L/ \phi_i^V$, với ϕ_i^L được tính theo công thức (1.80).

1. Các thông số của phương trình Redlich – Kwong – Soave.

1.1. Các cấu tử tinh khiết:

$$\alpha_i = [1 + (0,48 + 1,574.\omega_i - 0,176.\omega_i^2).(1 - \sqrt{T/T_{cr}})]^2$$

$$\alpha_a = [1 + (0,48 + 1,574.0,0 - 0,176.(0,0)^2).(1 - \sqrt{200/43.6})]^2 = 0,204$$

$$a_i = 0,42747.\alpha.R^2.(T^2_{cr}/ P_{cr})$$

$$a_a = 0,42747.0,204.\ 8314^2.\ (43,6^2/(2,047.10^6)) = 5,605 \text{ Pa.m}^6/\text{kmol}^2$$

$$b_i = 0,08664.R.(T_{cr}/ P_{cr}).$$

$$b_a = 0,08664.8314.(43,6/(2,047.10^6)) = 0,0153 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Kết quả xác định các thông số cho tất cả các cấu tử xem trong bảng sau:

	m_i	α_i	a_i	b_i
Hyđrô(a)	0,480	0,204	$5,605.10^3$	$1,53.10^{-2}$
Mêtan(b)	0,496	0,976	$2,275.10^5$	$2,97.10^{-2}$
Êtan(c)	0,634	1,257	$7,093.10^5$	$4,50.10^{-2}$

1.2. Các thông số tương tác:

$$a_{ij} = \sqrt{(a_i, a_j)}.(1-k_{ij})$$

$$a_{ab} = \sqrt{(5,605.10^3.2,27.10^5)}.(1-(-0,0222)) = 3,647.10^4 \text{ Pa}.m^6/kmol^2$$

Các kết quả tính các thông số tương tác của các cấu tử:

Hyđrô(a)	$a_{aa} = 5{,}647.10^4$	$a_{ab} = 3{,}647.10^4$	$a_{ac} = 7{,}357.10^4$
Mêtan(b)	$a_{ba} = 3{,}647.10^4$	$a_{bb} = 2{,}270.10^5$	$a_{bc} = 4{,}044.10^5$
Êtan (c)	$a_{ca} = 7{,}357.10^4$	$a_{cb} = 4{,}044.10^5$	$a_{cc} = 7{,}093.10^5$

2. Đánh giá sơ bộ áp suất của hệ: p = 50 bar = 5.10^6 Pa

3. Pha lỏng:

3.1. Các quy tắc trộn

$$a = \sum_i \sum_j x_i.x_j.a_{ij}$$

$$a = x_a.x_a.a_{aa} + x_a.x_b.a_{ab} + x_a.x_c.a_{ac} + x_b.x_a.a_{ba} + x_b.x_b.a_{bb} + x_b.x_c.a_{bc} + x_c.x_a.a_{ca}$$

$$+ x_c.x_b.a_{cb} + x_c.x_c.a_{cc}\ a = 3{,}015.10^5 \text{ Pa.m}^6/\text{kmol}^2$$

$$b = \sum_i x_i b_i = x_a.b_a + x_b.b_b + x_c.b_c = 0{,}05.0{,}0153 + 0{,}70.0{,}0297 + 0{,}25.0{,}0450$$

$$b = 0{,}0328 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

3.2. Thể tích mol của lỏng : Từ các phương trình (1.74) và (1.77) rút ra được:

$$p = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a}{\hat{V}.\left(\hat{V} + b\right)}$$

$$5.10^6 = \frac{8314.200}{\hat{V} - 0{,}0328} - \frac{3{,}015.10^5}{\hat{V}.\left(\hat{V} + 0{,}0328\right)}$$

Phương trình trên là phương trình bậc ba đối với $\hat{V}$ và có ba nghiệm. Nghiệm nhỏ nhất chính là thể tích mol của lỏng: $\hat{V}^L = 0{,}0634 \text{ m}^3/\text{kmol}$

3.3. Hệ số phugát ϕ_i^L của lỏng được tính theo phương trình (1.80):

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i}{b.R.T}\left(p.\hat{V} - R.T\right) - \ln\left(\frac{p}{R.T}\left(\hat{V} - b\right) - \frac{a}{b.R.T}\right).\left(\frac{2}{a}\sum\left(x_j.a_{ji}\right) - \frac{b_i}{b}\right).\ln\left(\frac{\hat{V} + b}{\hat{V}}\right)$$

$$RT = 8314.200 = 1{,}663.10^6$$

$$\sum_{j=1}^{k} x_j a_{ja} = 0{,}05.5{,}605.10^3.0{,}70.3{,}647.10^4.0{,}25.7{,}357.10^4$$

$$= 4.4.10^4 \text{ Pa.m}^6/\text{kmol}^2$$

$$\ln \phi_a^L = \frac{0{,}0153}{0{,}0328.1{,}663.10^6}\left(5.10^6.0{,}0634 - 1{,}663.10^6\right)$$

$$-\ln\left(\frac{5.10^6}{1{,}663.10^6}\left(0{,}0634 - 0{,}0328\right) - \frac{3{,}015.10^5}{0{,}0328.0{,}663.10^6}\right)\times$$

$$\left(\frac{2}{3{,}015.10^5}.4{,}4.10^4 - \frac{0{,}0153}{0{,}0328}\right).\ln\left(\frac{0{,}0634 + 0{,}0328}{0{,}0634}\right)$$

$$= 2{,}4088$$

$\phi_a{}^L = \exp(2,4088) = 11,121$

$\phi_b{}^L = 0,7700$

$\phi_c{}^L = 0,07030$

4. Pha hơi:

Đánh giá thành phần của pha hơi:

$y_i = K_i.x_i$ với $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$

Giả sử pha hơi là lý tưởng: $\phi_i^V = 1$. Khi đó $K_a = \phi_i^L / 1 = 11,121$; $K_b = 0,7700$; $K_c = 0,07030$.

$y_a = K_a.\ x_a = 11,212.\ 0,05 = 0,556$

$y_b = K_b.\ x_b = 0,7700.\ 0,70 = 0,539$

$y_c = K_c.\ x_c = 0,07030.\ 0,25 = 0,0176$

và $y_a + y_b + y_c = 1,113 \neq 1,0$, vì vậy cần phải tiến hành hiệu chỉnh.

Hiệu chỉnh được tiến hành theo công thức: $y_i = y_i / \Sigma y_i$

$y_a = 0,500$; $y_b = 0,484$; $y_c = 0,016$.

4.1. Quy tắc trộn (xem bước 3.1)

$$a = \sum_i \sum_j (y_i.y_j.a_{ij})$$

$a = 7,99.\ 10^4$ Pa.m^6/kmol^2

$$b = \sum_i y_i.b_i = 0,0228 \ \text{m}^3/\text{kmol}$$

4.2. Thể tích mol của hơi

$$p = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a}{\hat{V}.\left(\hat{V} + b\right)}$$

$$10^6 = \frac{8314.200}{\hat{V} - 0,0229} - \frac{7,99.10^4}{\hat{V}.(\hat{V} + 0,0229)}$$

Phương trình bậc ba ở trên có ba nghiệm. Nghiệm có giá trị lớn nhất chính là thể tích mol của hơi:

$\hat{V}^V = 0,3110$ m^3/kmol

4.3. Hệ số phugát của pha hơi ϕ_i^V được tính theo công thức (1.80):

$$\ln\phi_i^V = \frac{b_i}{bRT}\left(p\hat{V} - RT\right) - \ln\left(\frac{p}{RT}.\left(\hat{V} - b\right) - \frac{a}{bRT}\right).\left(\frac{2}{a}\sum\left(x_j.a_{ji}\right) - \frac{b_i}{b}\right).\ln\frac{\hat{V} + b}{\hat{V}}$$

$\phi_a{}^V = 1,126$; $\phi_b{}^V = 0,7794$; $\phi_c{}^V = 0,549$.

5. Cân bằng pha lỏng – hơi và áp suất của hệ

5.1. Hằng số cân bằng pha: $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$

$K_a = 11,121/1,126 = 9,8766$

$K_b = 0,7700/0,7794 = 0,9879$

$K_c = 0,07030/0,549 = 0,1281$

Thành phần của pha hơi $y_i = K_i.x_i$:

$y_a = 9,8766. 0,05 = 0,4938$

$y_b = 0,9879. 0,70 = 0,6916$

$y_c = 0,1281. 0,25 = 0,0302$

Áp suất riêng phần : $p_i = y_i.P$

$p_a = 0,4938. 5.10^6 = 2,469.10^6$ Pa

$p_b = 0,6916. 5.10^6 = 3,458.10^6$ Pa

$p_c = 0,0320. 5.10^6 = 0,1600.10^6$ Pa

5.2. Áp suất của hệ : $P = p_a + p_b + p_c = 6,086.10^6$ Pa = 60,86 bar

Giá trị này khác giá trị đánh giá sơ bộ P = 50 bar.

5.3. Sử dụng phương pháp truy hồi với P = 60,86 bar.

Lặp lại các bước 3.2; 3.3; 4.1; 4.2; 4.3; 5.1; và 5.2 một số lần.

Các kết quả tính toán xem bảng sau:

Lần tính lặp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Áp suất của hệ (bar)	60,86	66,86	70,18	72,08	73,18	73,83	74,21	74,44	74,58	74,66

Kết quả cuối cùng :

P = 74,77 bar

$K_a = 6,202$; $K_b = 0,9234$; $K_c = 0,1741$

$y_a = 0,3101$; $y_b = 0,646$; $y_c = 0,044$

Có thể so sánh các kết quả tính toán trên với các số liệu thực nghiệm (hình 1.11) sau đây:

$K_a = 5,8$; $K_b = 0,96$; $K_c = 0,16$

$y_a = 0,290$; $y_b = 0,672$; $y_c = 0,04$.

1.13. XÁC ĐỊNH CÁC SỐ LIỆU CÂN BẰNG PHA LỎNG – HƠI DÙNG CHO TÍNH TOÁN VÀ THIẾT KẾ

Để tính toán và thiết kế các quá trình và thiết bị chưng cất rất cần phải có các số liệu cân bằng pha lỏng – hơi có độ tin cậy cao. Mặc dù hiện tại đã có nhiều phương trình nhiệt động được phát triển ở mức độ cao dùng để tính cân bằng pha lỏng– hơi, nhưng khi có các số liệu thực nghiệm thì các số liệu này phải được ưu tiên sử dụng.

Đã có hàng nghìn công trình nghiên cứu về cân bằng pha lỏng– hơi đã được công bố và trong số đó đã có các công trình mô tả đầy đủ quan hệ P–V–T–x của hệ. Tuy nhiên, đại đa số các công trình nghiên cứu này chỉ cho phép tính cân bằng pha lỏng– hơi ở trong một giới hạn nhất định của nhiệt độ và áp suất.

(1) CHLOROFORM CHCL3

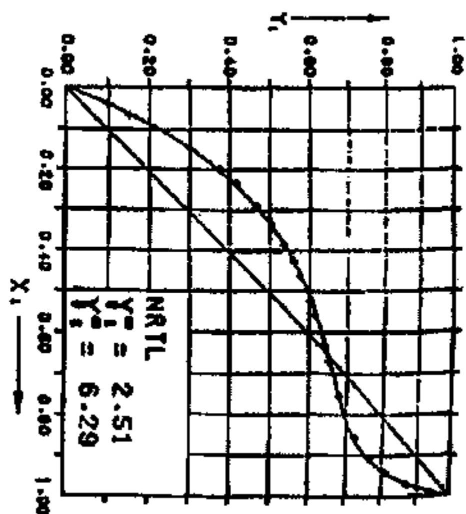
(2) METHANOL CH4O

***** ANTOINE CONSTANTS REGION ***** CONSISTENCY
(1) 6.95465 1170.966 226.232 -10- 60 C METHOD 1 +
(2) 8.08097 1582.271 239.726 15- 84 C METHOD 2 +

PRESSURE= 760.00 MM HG (1.013 BAR)

LIT: NAGATA I.,J.CHEM.ENG.DATA 7,367(1962).

CONSTANTS:	A12	A21	ALPHA12
MARGULES	0.8320	1.7365	
VAN LAAR	0.9356	1.8860	
WILSON	-361.7944	1694.0241	
NRTL	1364.6529	-114.3577	0.2932
UNIQUAC	1265.9380	-274.2024	



EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
T DEG C	X1	Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1
63.00	0.0400	0.1020	0.01	0.0045	0.20	-0.0014	0.30	-0.0048	0.17	-0.0003	0.22	-0.0022
62.00	0.0650	0.1540	-0.05	0.0008	0.17	-0.0050	0.30	-0.0088	0.13	-0.0037	0.20	-0.0058
60.90	0.0950	0.2150	-0.07	0.0005	0.14	-0.0031	0.27	-0.0064	0.09	-0.0019	0.16	-0.0038
59.30	0.1460	0.3040	0.0	-0.0011	0.10	0.0013	0.21	0.0002	0.07	0.0019	0.12	0.0009
57.80	0.1960	0.3780	-0.09	-0.0003	-0.11	0.0076	-0.07	0.0092	-0.14	0.0073	-0.11	0.0077
57.00	0.2300	0.4200	-0.06	-0.0003	-0.19	0.0105	-0.17	0.0138	-0.19	0.0097	-0.19	0.0109
55.90	0.2870	0.4720	-0.02	-0.0065	-0.26	0.0070	-0.31	0.0126	-0.23	0.0055	-0.27	0.0079
55.30	0.3320	0.5070	0.09	-0.0083	-0.21	0.0055	-0.30	0.0123	-0.17	0.0036	-0.23	0.0066
54.[illegible]0	0.3830	0.5400	0.09	-0.0091	-0.22	0.0033	-0.35	0.0108	-0.17	0.0012	-0.25	0.0045
54.30	0.4250	0.5640	0.06	-0.0076	-0.25	0.0025	-0.40	0.0100	-0.18	0.0005	-0.29	0.0038
54.00	0.4590	0.5800	-0.01	-0.0069	-0.31	0.0007	-0.46	0.0079	-0.23	-0.0012	-0.34	0.0019
53.80	0.5200	0.6070	0.05	-0.0023	-0.20	0.0001	-0.36	0.0057	-0.12	-0.0013	-0.23	0.0010
53.70	0.5570	0.6190	0.05	-0.0014	-0.17	-0.0024	-0.33	0.0018	-0.10	-0.0033	-0.20	-0.0018
53.50	0.6280	0.6430	-0.07	0.0045	-0.26	-0.0026	-0.41	-0.0020	-0.18	-0.0026	-0.28	-0.0029
53.50	0.6360	0.6460	-0.07	0.0056	-0.25	-0.0021	-0.40	-0.0019	-0.18	-0.0019	-0.28	-0.0026
53.50	0.6670	0.6550	-0.08	0.0074	-0.25	-0.0025	-0.40	-0.0042	-0.18	-0.0019	-0.27	-0.0035
53.70	0.7530	0.6840	-0.02	0.0140	-0.18	0.0006	-0.34	-0.0063	-0.11	0.0024	-0.21	-0.0018
53.90	0.7970	0.7010	-0.02	0.0151	-0.15	0.0025	-0.31	-0.0065	-0.08	0.0046	-0.18	-0.0005
54.40	0.8550	0.7300	-0.06	0.0125	-0.08	0.0043	-0.23	-0.0053	-0.02	0.0064	-0.10	0.0015
55.20	0.9040	0.7680	-0.21	0.0056	-0.06	0.0047	-0.12	-0.0017	-0.03	0.0058	-0.05	0.0031
56.30	0.9370	0.8120	-0.23	0.0014	0.05	0.0066	0.11	0.0049	0.02	0.0062	0.08	0.0063
57.90	0.9700	0.8750	-0.48	-0.0110	-0.16	-0.0021	0.03	0.0022	-0.22	-0.0040	-0.11	-0.0009
MEAN DEVIATION:			0.09	0.0058	0.18	0.0036	0.28	0.0063	0.14	0.0035	0.20	0.0037
MAX. DEVIATION:			0.48	0.0151	0.31	0.0135	0.46	0.0138	0.23	0.0097	0.34	0.0109

Page of the Dechema Chemistry Data Series [Gmehling et al. 1977].

Hình 1.24. Ví dụ một trang của tài liệu của DECHEMAChemistry Data Series [Gmehling et al. 1977]

Các số liệu thực nghiệm rất hữu ích về thành phần của các hỗn hợp đẳng phí cũng đã được công bố trong một số cuốn sách [Horsley 1973; Gmehling et al. 1994]. Trong cuốn sách của Gmehling đã tập hợp được các số liệu của hơn 18.800 hệ liên quan đến khoảng 1700 chất. Hàng loạt các số liệu cân bằng

pha lỏng – hơi đã được công bố chủ yếu ở dạng các bộ số liệu [Knapp 1982; Landolt– Boernstein 1962; Perry et al. 1984; Hala et al. 1967; Hirata et al. 1975; Reid et al. 1987; Fredenslund et al. 1977; Gmehling et al. 1977]. Các bộ số liệu công bố sớm hơn hầu như chỉ bao gồm các số liệu đo được bằng thực nghiệm. Trong khi đó, các bộ số liệu mới hơn lại được kiểm tra theo quan điểm chặt chẽ về mặt nhiệt động học. Ngoài ra, các hệ số của các phương trình trạng thái, hoặc các phương trình sử dụng enthalpy dư cũng đã được công bố trong các tài liệu [Knapp et al. 1982 and Gmehling et al. 1977]. Hình 2.19 thể hiện ví dụ một trang của tài liệu Dechema Chemistry Data series [Gmehling et al. 1977].

Các số liệu cân bằng pha lỏng – hơi của nhiều hệ hai cấu tử có thể tra cứu trong tài liệu Dechema Chemistry Data series. Trong khi đó, các số liệu cân bằng pha lỏng – hơi cho các hệ có số cấu tử $k \geq 3$ trong vùng nồng độ quan tâm lại ít khi đầy đủ. Trong trường hợp tốt nhất, thường chỉ có các số liệu cân bằng pha lỏng – hơi của các cặp hai cấu tử của các cấu tử có trong hệ. Mặt khác, các số liệu cân bằng pha trong rất nhiều trường hợp cần thiết lại không đầy đủ. Trong tất cả các trường hợp trên, để có được các số liệu cân bằng pha lỏng – hơi bắt buộc phải sử dụng các phương pháp nhiệt động học áp dụng cho cân bằng pha lỏng – hơi đã được trình bày ở trên.

Các phương trình sử dụng enthalpy dư để xác định cân bằng pha lỏng– hơi sẽ hữu ích cho các trường hợp ở áp suất thấp và khi hành vi không lý tưởng của hệ xuất hiện chủ yếu trong pha lỏng. Các phương trình sử dụng các thông số tương tác của hai cấu tử để tính cân bằng pha lỏng– hơi của nhiều cấu tử sẽ đặc biệt hữu ích. Trước hết đây chính là các phương trình dựa trên khái niệm "nồng độ cục bộ". Ngoài ra, phương pháp số gia cũng cho phép tính gần đúng các thông số tương tác dựa vào cấu trúc hóa học của các chất liên quan [Gmehling et al. 1982].

Đối với các hệ ở áp suất cao, pha lỏng và đặc biệt là pha hơi đều có hành vi không lý tưởng. Trước đây, phương pháp áp suất hội tụ thường được áp dụng cho các hệ này [Edmister 1961] nhưng hiện nay phương pháp này đã được thay thế bằng phương pháp hiệu quả hơn–phương pháp sử dụng các phương trình trạng thái. Các phương trình trạng thái được xây dựng dựa vào các quan hệ virial với ưu thế là có cơ sở lý thuyết đối với các hỗn hợp. Tuy nhiên, các phương trình trạng thái thường chỉ áp dụng được trong khoảng áp suất rút gọn $p/p_{cr} < 0{,}5$. Các phương trình thuộc loại Van der Waals thường được ưu tiên sử dụng ở áp suất cao. Ngoài ra, các quy tắc trộn là các quy tắc được đưa ra dựa vào kinh nghiệm và vì vậy, hầu hết các phương trình trạng thái cũng sẽ đều chứa thêm một thông số kinh nghiệm (thông số K trong phương trình (1.79)) có ảnh hưởng lớn đến cân bằng pha lỏng – hơi.

Các phương trình trạng thái có lợi thế hơn các phương trình của enthalpy dư vì các phương trình trạng thái không những cho phép tính cân bằng pha mà còn cho phép tính các thông số khác của trạng thái (ví dụ như khối lượng riêng, enthalpy...). Các quy tắc trộn kinh nghiệm không hoàn toàn thỏa mãn trong thực tế vì các quy tắc này được áp dụng cho cả hai pha lỏng và hơi theo cùng một cách như nhau. Điều này không thể tương ứng hoàn toàn với các điều kiện thực tế của các hỗn hợp nhiều cấu tử. Vì vậy trong thực tế dự đoán cân bằng pha lỏng – hơi còn chưa có được độ tin cậy cao. Những tiến bộ trong việc ứng dụng các nguyên lý của nhiệt động trong việc trộn các pha sẽ chỉ cho phép thể hiện sự chặt chẽ ở góc độ nhiệt động của cân bằng pha lỏng – hơi khi chỉ dựa vào một số ít các số liệu thực nghiệm.

1.14. CHỌN PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CÂN BẰNG PHA CHO TÍNH TOÁN VÀ THIẾT KẾ

Để chọn được phương pháp tốt nhất cho việc xác định các số liệu cân bằng pha lỏng- hơi và lỏng- lỏng của các hệ phải dựa vào ba yếu tố chính sau đây:

1. Thành phần của các hỗn hợp (phân loại các hệ)
2. Áp suất làm việc (thấp, trung bình và cao)
3. Khả năng có các số liệu thực nghiệm về cân bằng pha.

1.14.1. Phân loại các hỗn hợp

Để quyết định chọn phương pháp xác định cân bằng pha, thuận tiện hơn cả nên phân loại các cấu tử thành các loại như trong bảng sau (bảng 1.9):

Bảng 1.9. Phân loại hỗn hợp

	Loại	*Lực tương tác chính*	*Ví dụ*
I	Phân tử đơn giản	Lực phân tán	H_2, N_2, CH_4
II	Phân tử phức tạp không phân cực	Lực phân tán	CCl_4, i-C_5H_{10}
III	Các chất bị phân cực	Phân cực cảm ứng	CO_2, C_6H_6
IV	Phân tử phân cực	Mô men lưỡng cực	Dimethyl formamide Choloroethane
V	Liên kết hyđrô	Các mối liên kết hyđrô	Các rượu, Nước

Trên cơ sở phân loại các chất, có thể tiến hành chọn phương pháp gần đúng để xác định cân bằng pha lỏng – hơi và lỏng – lỏng như trong bảng 1.10.

Bảng 1.10

Loại hỗn hợp	*Áp suất thấp* *P < 3 bar*		*Áp suất trung bình* *P < 15 bar*		*Áp suất cao* *P > 15 bar*	
	f^L	f^V	f^L	f^V	f^L	f^V
I.II.III (chưa tới hạn)	ES	I	ES	ES	ES	ES và K
I,II,III (trên tới hạn)	ES	I	ES	ES	ES	ES v à K
I,II,III,IV,V (lỏng- hơi)	ACT	I	ACT	ES	ES	ES và K
I,II,III,IV,V(lỏng-lỏng)	ACT	I	ACT	ES	ES	ES
Hyđrôcácbon và nước	ES	ES và K	ES	ES và K	ES	ES và K

Chú ý:

Ở đây ký hiệu: *I* – hỗn hợp lý tưởng, phugát = áp suất riêng phần;

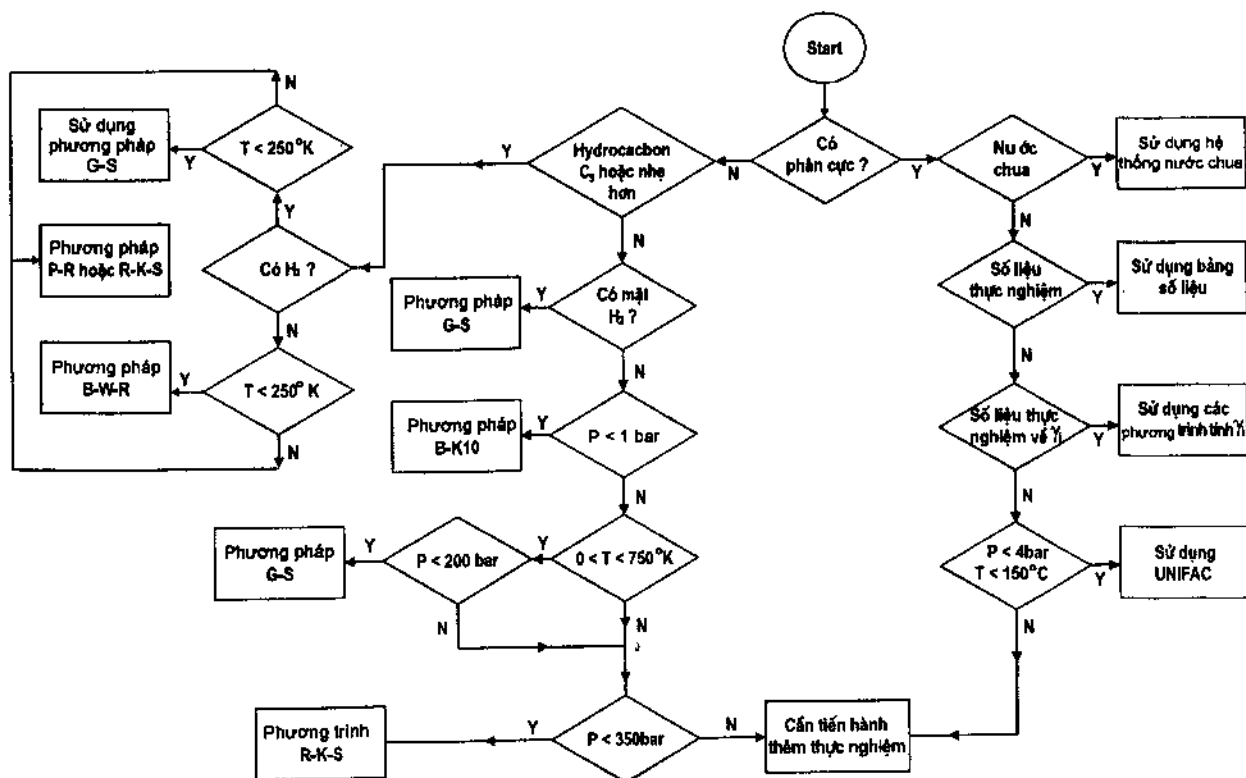
ES – Phương trình trạng thái gần đúng;

K – Hằng số (hệ số) cân bằng pha K (xác định từ các số liệu thực nghiệm);

ACT – Các phương trình dùng để xác định hệ số hoạt độ của pha lỏng như: Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC có sử dụng các thông số cân bằng pha lỏng – hơi của các phương trình UNIQUAC và UNIFAC cho các hệ lỏng – hơi, sử dụng các thông số cân bằng pha lỏng – lỏng của các phương trình UNIQUAC và UNIFAC cho các hệ lỏng – lỏng.

1.14.2. Sơ đồ khối dùng để lựa chọn phương pháp xác định cân bằng pha

Sơ đồ khối trên hình 1.25 được tham khảo từ sơ đồ tương tự do Wilcon và White công bố năm 1986 [Wilcon R.F, White S.L (1986) Chem. Eng., NY 93, (Oct. 27th) 142. Selecting the proper model to simulate Vapour – Liquid equilibrium]. Trên sơ đồ này, tên viết tắt của các phương trình dùng để xác định cân bằng pha hoàn toàn tương ứng với các tên viết tắt ở phần trước.



Hình 1.25. Sơ đồ khối dùng để lựa chọn phương pháp xác định cân bằng pha

Ký hiệu: Y – có; N – không

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Asselineau. L; Bogdanic. G; and Vidal; J. "A Versatile Algorithm for Calculating Vapour– Liquid Equilibria" Fluid Phase Equilibria 3 (1979). No.1, pp. 273/290.
2. Edmister. W.C: Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Gulf Publ. Co,. Houston 1961. Foerg. W. and Stichlmair, J. " Die Gewinnung von rein Wasserstoff ans Gemischen mit leichten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfer tierfer Temperaturen. "Kaltetechnik – Klimatisierung 21 (1969) No. 4, pp. 104– 109.
3. Fredenslund. A; Gmehling. J; and Rasmussen. P; Vapor– Liquid Equilibria Using UNIFAC. Elsevier, Amsterdam 1977.
4. Gas Processors Suppliers Association: Engineering Data Book, Tulsa, Oklahoma 1972.
5. Gmehling. J; Rasmussen. P; and Fredenslund, A; " Vapor– Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution, Revision and Extension 2, "Ind. Eng.Chem. process Des. Dev.21(1982) no.1,pp. 118/127.
6. Gmehling. J; Onken. U; and Arlt. W: Vapor– Liqui Equilibrium Data Collection. Dechema Chemistry Data Series; Frankfurt/ Main, 1977 (continuing series with more than 40 volumes).
7. Gmeling. J and Kolbe. B; Thermodynamik, VCH Pulishers, Weinheim. New York, 1992.
8. Gmehling. J, Menke. J, Krafczyk. J. and Fischer. K; Azeotropic Data, Part I and II. VCH–Publishers, Weinheim, New York, 1994.
9. Hala.E; Pick.J; and Vilim. V.: Vapor–Liquid Equilibrium. Pergamon Press, Oxford, 1967.
10. Hirata. M; Ohe. S; and Nagahama. K: Computer Aided Data Book of Vapor–Liquid Equilibria. Kodanska/Elsevier, Tokyo, 1975.
11. Horsley. L.H: Azeotropic Data III. American Chemical Society, Washington, D.C, 1973.
12. Knapp, H; Doering, R; Oelbrich, L; Ploecker, V; and Prausnitz, J.M: " Vapor–Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances," Chemistry Data Series Vol. VI, Dechena, Frankurt/Main, 1982.
13. Landolt–Boernstein: Zahlenwerte und Funktionen, Loesungsgleichgewichte I. Vol. II2b. Springer Verlag, Berlin, 1962.
14. Mersmann, A: Thermische Verfahrenstechnik, Springer Verlag, Berlin, 1980.
15. Nagata, I. in Gmehling, J; Onken, U; and Arlt, W: Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema Chemistry Data Series, Frankurt/Main, 1977, Vol. I, Part 2a, P.19.
16. Perry, R. H; Green, D. W; and Maloney, J. O: Perry's Chemical Engineer Handbook. McGraw–Hill, New York, 1984.

17. Prausnitz, J.M: Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969.

18. Prausnitz, J.M; Anderson, T.F.; Grens, E.A.; Eckert, C.A.; . Hsieh, R.; and O'Connel, J.P: Computer Caculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid- Liquid Equilibria. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.; 1980.

19. Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; and Poling, B.E: The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, New York, 1987.

20. Soave, G.: " Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State" Chem. Eng. Sci. 27 (1972) No. 6, pp. 1197/1203.

21. Wagner, W.: "Berechnung von Hochdruckphasengleichgewichten azeotroper Gemische" Dissertation, Universitaet Stuttgart, 1985.

22. Weast, R. C.; Astle, M.J.; and Beyer, W.H.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, 1986.

23. Wilson, G.M: "Vapor-Liquid Equilibrium-A new expression for the excess free energy of mixing," Journal of the American Chemical Society 86 (1964) pp. 127-130.

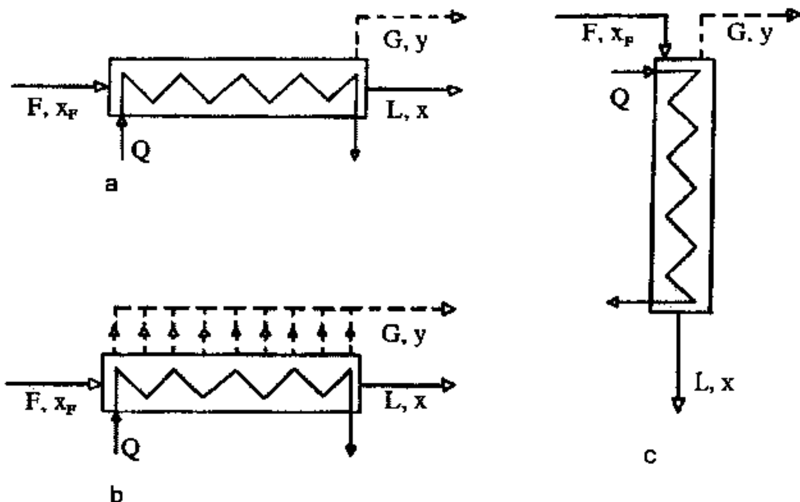
Chương 2
CHƯNG CẤT VÀ NGƯNG TỤ MỘT BẬC

Khi tiến hành chưng cất thành phần của pha hơi tạo thành khi bay hơi một phần lỏng thường khác thành phần của pha lỏng. Sự khác nhau về nồng độ của hai pha lỏng và pha hơi chính là cơ sở của phương pháp chưng cất dùng để tách một hỗn hợp lỏng.

Quá trình chưng cất bao gồm quá trình bay hơi một phần lỏng và kế tiếp là quá trình ngưng tụ hoàn toàn lượng hơi này. Lỏng tạo thành sau ngưng tụ thường được làm giầu cấu tử dễ bay hơi và mức độ giầu cấu tử dễ bay hơi của lỏng tạo thành tùy thuộc vào quan hệ cân bằng pha lỏng – hơi. Như vậy, bằng phương pháp chưng cất hỗn hợp ban đầu đã được tách thành hai phân đoạn lỏng có thành phần khác nhau.

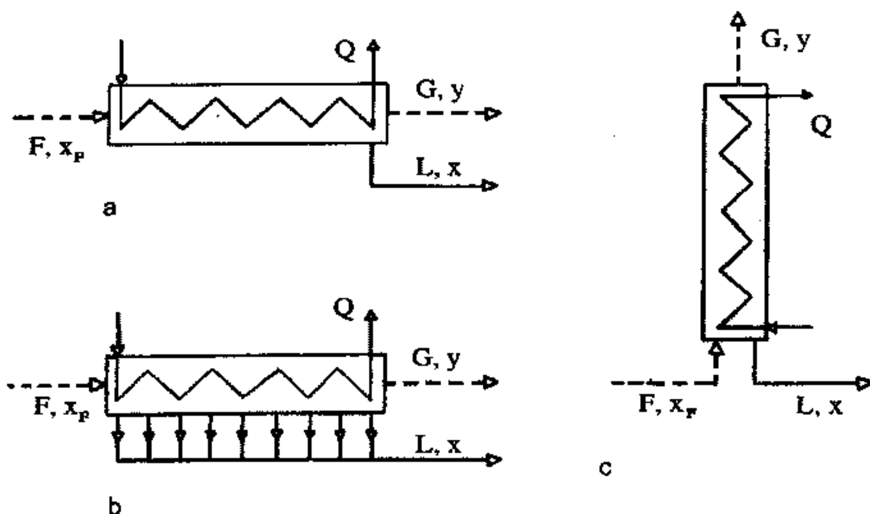
Chưng cất một bậc có thể được thực hiện theo ba phương án khác nhau (xem hình 2.1). Trong ba phương án trên thì phương án thứ nhất là quan trọng nhất (hình 2.1a). Theo phương án này, dòng hơi và dòng lỏng đi cùng chiều với nhau (vì vậy phương án này được gọi là chưng một bậc xuôi chiều). Ở đây chấp nhận giả thiết hơi đi ra khỏi thiết bị chưng cất đạt trạng thái cân bằng pha với pha lỏng đi ra khỏi thiết bị. Phương án chưng một bậc thứ hai được gọi là phương án chưng cất mở (hình 2.1b). Theo phương án này, hơi sẽ được lấy ra ngay khỏi thiết bị chưng cất khi nó vừa được tạo thành. Phương án chưng cất một bậc này là phương án đơn giản nhất và thường được thực hiện dưới dạng chưng cất gián đoạn. Phương án chưng một bậc thứ ba được gọi là chưng cất một bậc ngược chiều (hình 2.1c). Theo phương này, dòng hơi đi ra khỏi thiết bị chưng cất được giả thiết đạt trạng thái cân bằng pha với dòng lỏng đi vào thiết bị. Phương án chưng cất một bậc ngược chiều (ở trong thiết bị đun bay hơi) rất ít được ứng dụng trong các quá trình công nghiệp. Quá trình tiếp xúc trực tiếp giữa pha lỏng và pha hơi thường chỉ được ưu tiên thực hiện trong các tháp chưng cất.

Các phương án thực hiện quá trình ngưng tụ một bậc cũng tương tự như các phương án chưng cất một bậc (xem hình 2.2). Vì vậy, tất cả các phương trình nhận được cho chưng cất một bậc sau khi có một số thay đổi nhỏ, sẽ áp dụng được cho các quá trình ngưng tụ một phần.



Hình 2.1. Các phương án chưng cất một bậc

a – Chưng cất một bậc xuôi chiều; b – Chưng cất một bậc mở; c – Chưng cất một bậc ngược chiều.



Hình 2.2. Các phương án ngưng tụ một bậc

a – Ngưng tụ một bậc xuôi chiều; b – Ngưng tụ một bậc mở; c – Ngưng tụ một bậc ngược chiều.

2.1. CHƯNG CẤT VÀ NGƯNG TỤ MỘT BẬC XUÔI CHIỀU

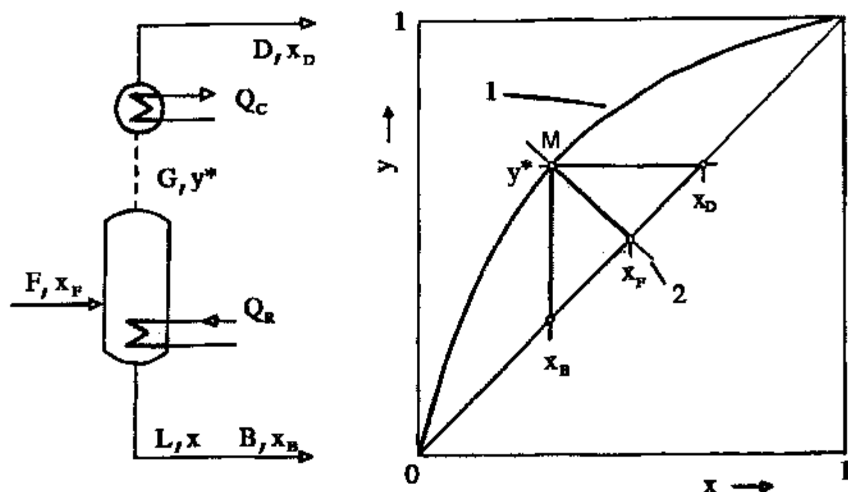
Sơ đồ chưng cất một bậc xuôi chiều liên tục một hỗn hợp lỏng được thể hiện trên hình 2.3. Dòng mol hỗn hợp đầu F được tách thành dòng sản phẩm đỉnh D và dòng sản phẩm đáy B. Sự khác nhau về thành phần của hai dòng này phụ thuộc vào cân bằng pha lỏng – hơi.

2.1.1. Chưng cất một bậc xuôi chiều hỗn hợp hai cấu tử

Cân bằng vật chất của thiết bị đun bay hơi (hình 2.3):

$$F = G + L \tag{2.1}$$

Ở đây: F, G và L – Lưu lượng mol của các dòng hỗn hợp đầu, dòng hỗn hợp hơi và dòng hỗn hợp lỏng.



Hình 2.3. Sơ đồ chưng cất một bậc xuôi chiều liên tục hỗn hợp hai cấu tử

1 – Đường cân bằng pha; 2 – Đường làm việc

Tương tự, phương trình cân bằng vật chất cho cấu tử dễ bay hơi a của hỗn hợp lỏng a – b có dạng:

$$Fx_F = G.y + L.x \tag{2.2}$$

Ở đây: x_F – nồng độ phần mol của a trong hỗn hợp đầu;

y – nồng độ phần mol của a ở trong pha hơi;

x – nồng độ phần mol của a ở trong hỗn hợp lỏng ở trong thiết bị đun bay hơi.

Từ hai phương trình trên rút ra được phương trình sau:

$$y = -\frac{L}{G}x + (1 + \frac{L}{G})x_F \tag{2.3}$$

Phương trình trên là phương trình đường thẳng với hệ số góc nghiêng bằng $(-\frac{L}{G})$. Đồ thị của phương trình này trên hệ trục tọa độ $y - x$ sẽ là đường làm việc. Đường làm việc này sẽ cắt đường chéo (hình 2.3) tại điểm có hoành độ $x = x_F$.

Khi giả thiết về trạng thái cân bằng pha giữa pha hơi G và pha lỏng L trong thiết bị đun bay hơi được thỏa mãn (nghĩa là $y = y^*$) thì cho hỗn hợp lỏng lý tưởng sẽ nhận được phương trình sau:

$$y^* = \frac{\alpha.x}{1 + (\alpha - 1)x} \tag{2.4}$$

Ở đây: α – hệ số bay hơi tương đối.

Kết hợp hai phương trình (2.3) và (2.4) với điều kiện $y = y^*$ và $\frac{L}{G} = \frac{F}{G} - 1$ sẽ nhận được nghiệm của phương trình bậc hai:

$$x = \frac{1}{2(1 - \frac{G}{F})}[-(1 + (\alpha - 1)(\frac{G}{F} - x_F)) + \sqrt{1 + (\alpha - 1)(\frac{G}{F} - x_F)^2 + 4(1 - \frac{G}{F})x_F}\,] \tag{2.5}$$

Nồng độ y của pha hơi tương ứng với nghiệm x ở trên sẽ được xác định theo phương trình (2.4).

Trong đại đa số các trường hợp sẽ đơn giản hơn nếu nghiệm x của phương trình bậc hai được xác định trực tiếp bằng phương pháp đồ thị trên giản đồ y – x, và phương pháp đồ thị cũng sẽ áp dụng được cho cả trường hợp hỗn hợp lỏng không lý tưởng. Theo phương pháp đồ thị nồng độ y của pha hơi và nồng độ x của pha lỏng sẽ tìm được từ giao điểm của đường làm việc (với góc nghiêng bằng $(-\frac{L}{G})$) với đường cân bằng pha lỏng – hơi (điểm M trên hình 2.3).

Tiếp theo, nếu tiến hành ngưng tụ toàn bộ hơi có nồng độ y để được hỗn hợp đỉnh thì nồng độ của hỗn hợp đỉnh $x_D = y$. Trên giản đồ y – x nồng độ x_D sẽ nhận được từ giao điểm của đường $y' = const$ với đường chéo trên hình (2.3). Trên hình này cũng được thể hiện rất rõ sự khác nhau giữa nồng độ của sản phẩm đỉnh x_D và nồng độ của hỗn hợp đáy x_B. Yếu tố quyết định sự khác biệt này chính là dạng đường cong cân bằng pha. Trong trường hợp dung dịch lý tưởng đường cong cân bằng pha sẽ do hệ số bay hơi tương đối α quyết định. Thông thường, sự khác biệt về nồng độ của hai pha hơi và pha lỏng có thể nhận được bằng phương pháp chưng cất một bậc liên tục thường không lớn.

2.1.2. Chưng cất một bậc xuôi chiều hỗn hợp nhiều cấu tử

Đối với hỗn hợp nhiều cấu tử nhiệt độ sôi và nhiệt độ điểm sương cũng được định nghĩa tương tự như trong trường hợp hệ một cấu tử. Sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi và nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp nhiều cấu tử vào áp suất được thể hiện trên hình 2.4. Vùng nằm giữa hai đường nhiệt độ sôi và nhiệt độ điểm sương chính là vùng hai pha lỏng – hơi.

Đường nhiệt độ sôi của hỗn hợp được xác định dựa vào phương trình của định luật Raoult:

$$p' = \sum x_{Fi}\gamma_i p_i^0 \qquad \text{với} \qquad p_i^0 = f(t) \tag{2.6a}$$

Tương tự, đường nhiệt độ điểm sương có thể xác định được dựa vào phương trình sau:

$$p'' = \frac{1}{\sum(\frac{x_{Fi}}{\gamma_i p_i^0})} \tag{2.6b}$$

Vùng hai pha lỏng – hơi được đặc trưng bởi lượng hơi tương đối G/F. Nếu giả thiết pha hơi và pha lỏng ở trạng thái cân bằng pha thì cho vùng hai pha lỏng – hơi có thể viết được các phương trình sau:

– Phương trình cân bằng vật chất chung:

$$F = G + L \tag{2.7}$$

– Phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử i:

$$F.x_{Fi} = G.y_i + L.x_i \tag{2.8}$$

– Phương trình cân bằng pha lỏng – hơi:

$$y_i = y_i^* = K_i.x_i \tag{2.9}$$

với: $$K_i = x_i.\gamma_i.\frac{p_i^0}{p}$$

– Phương trình cân bằng năng lượng:

$$F.h_F + Q = G.h_G + L.h_L \tag{2.10}$$

Ở đây: $h_L = C_L.t$ – enthalpy của pha lỏng;

$h_G = C_L.t + \sum(y_i.r_i)$ – enthalpy của pha hơi;

r_i – ẩn nhiệt ngưng tụ của hơi và là đại lượng phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ (hình 2.5).

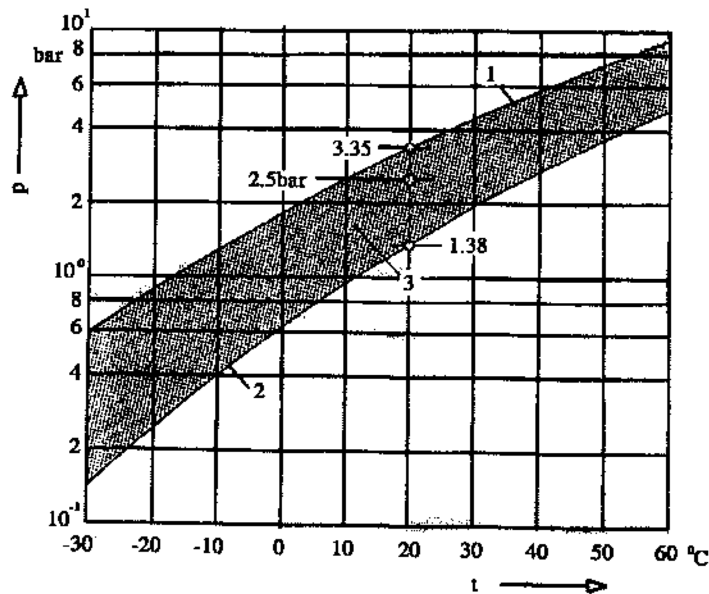
Kết hợp các phương trình (2.8) và (2.9) sẽ nhận được phương trình sau:

$$y_i = \frac{x_{Fi}K_i}{1 + \frac{G}{F}(K_i - 1)} \tag{2.11}$$

Do tổng nồng độ phần mol của pha hơi $\sum y_i = 1$ nên:

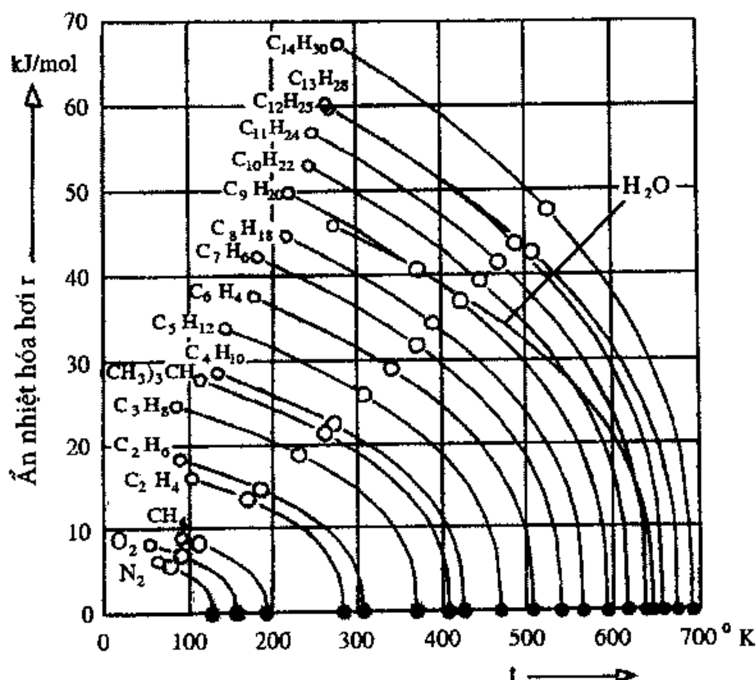
$$\sum \frac{x_{Fi}K_i}{1 + \frac{G}{F}(K_i - 1)} = 1 \tag{2.12}$$

Phương trình trên được dùng để tính lượng hơi tương đối G/F trong vùng hai pha khi biết các đại lượng nồng độ x_{Fi}, áp suất p và nhiệt độ t.



Hình 2.4. Đường nhiệt độ sôi và đường nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp propan – i.butan – n.butan – pentan.

1– Đường nhiệt độ sôi; 2 – Đường nhiệt độ điểm sương; 3 – Vùng lỏng – hơi



Hình 2.5. Sự phụ thuộc của nhiệt hóa hơi của một số chất vào nhiệt độ

O – nhiệt độ sôi ở áp suất thường; o – Nhiệt độ nóng chảy; ● – Điểm tới hạn

- Nhiệt hóa hơi của các chất ở nhiệt độ sôi thường (ở áp suất p = 1 at) có thể coi gần đúng là hàm bậc 1 của nhiệt độ sôi thường (Quy tắc Trouton).

- Sự phụ thuộc của nhiệt hóa hơi r_i vào nhiệt độ có thể thể hiện bằng phương trình:

$$r_i = r_{iBP}\left[\frac{(T_{cr,i} - T)}{(T_{cr,i} - T_{BP})}\right]^{0,38} \qquad (2.13)$$

Ở đây: r_{iBP} – nhiệt hóa hơi của cấu tử i tại nhiệt độ sôi thường T_{BP};

$T_{cr,i}$ – nhiệt độ tới hạn của cấu tử *i*.

Trên hình (2.6) biểu diễn phương trình (2.12) cho hỗn hợp bốn cấu tử lý tưởng ở t = 20°C. Khi lượng hơi tương đối G/F = 0, áp suất p sẽ là áp suất tại nhiệt độ sôi của lỏng p'. Khi giá trị G/F = 1, thì áp suất p sẽ là áp suất hơi p" tại nhiệt độ điểm sương.

Tại vùng hai pha lỏng – hơi, loga của áp suất (ln(p)) có thể coi gần đúng là hàm tuyến tính của đại lượng G/F.

Trình tự giải các phương trình chưng cất một bậc xuôi chiều (2.10) và (2.12) sẽ phụ thuộc vào việc các thông số nào đã biết và các thông số nào cần tìm. Dưới đây sẽ là một số trường hợp có thể xảy ra.

2.1.2.1. Xác định lượng hơi tương đối G/F của quá trình chưng cất một bậc xuôi chiều của hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử

Khi nồng độ của hỗn hợp đầu x_{Fi}, áp suất p và nhiệt độ t của quá trình đã được xác định thì lượng hơi tương đối G/F có thể tính theo công thức (2.12):

$$\sum \frac{x_{Fi}K_i}{1+\frac{G}{F}(K_i-1)}=1$$

Ở đây, $K_i=\gamma_i.\frac{p_i^0}{p_t}$ (pha hơi được coi là pha lý tưởng, còn pha lỏng là pha không lý tưởng). Như vậy:

$$\sum \frac{x_{Fi}.\gamma_i.p_i^0}{p_t\left(1-\frac{G}{F}\right)+\frac{G}{F}.\gamma_i.p_i^0}=1 \quad (2.14)$$

Do tại nhiệt độ không đổi ln(p) của áp suất chung có thể coi là hàm tuyến tính của đại lượng G/F nên đại lượng G/F có thể tính sơ bộ theo công thức:

$$\left(\frac{G}{F}\right)^0 \approx \frac{\ln\left(\frac{p}{p'}\right)}{\ln\left(\frac{p''}{p'}\right)} \quad (2.15)$$

Nghiệm chính xác của phương trình (2.13) có thể tìm bằng phương pháp Newton – Raphson:

$$\left(\frac{G}{F}\right)^{n+1}=\left(\frac{G}{F}\right)^n-\frac{f\left(\left(\frac{G}{F}\right)^n\right)}{f'\left(\left(\frac{G}{F}\right)^n\right)} \quad (2.16)$$

Ở đây: n – lần tính lặp thứ "n".

$f\left(\frac{G}{F}\right)$ – hàm số của biến G/F và có dạng sau:

$$f\left(\frac{G}{F}\right)=\sum \frac{x_{Fi}.K_i}{1+\frac{G}{F}(K_i-1)}-1=0$$

và đạo hàm $f'\left(\frac{G}{F}\right)=-\sum \frac{x_{Fi}.K_i.(K_i-1)}{\left(1+\frac{G}{F}(K_i-1)\right)^2}$

Ví dụ 2.1.

Tính quá trình chưng cất một bậc xuôi chiều của hỗn hợp nhiều cấu tử. Xác định trạng thái của hỗn hợp bốn cấu tử lý tưởng propan (a); *i* – butan (b); *n* – butan (c) và pentan (d) ở áp suất p = 2,5 bar, nhiệt độ t = 20^{0}C. Biết nồng độ của hỗn hợp đầu $x_{Fa} = 0{,}25$, $x_{Fb} = 0{,}15$, $x_{Fc} = 0{,}32$, $x_{Fd} = 0{,}28$.

Bài giải:

1. Áp suất hơi của các cấu tử tinh khiết theo phương trình Antoine (1.6'):

$$\frac{p_i^o}{bar} = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{\frac{t}{K} + C_i}\right)$$ với các thông số A_i, B_i và C_i tra trong bảng 1.1.

Kết quả tính: $p_a^o = 8{,}31\ bar$; $p_b^o = 3{,}01\ bar$; $p_c^o = 2{,}07\ bar$; $p_d^o = 0{,}57\ bar$.

Hệ số cân bằng pha được tính theo công thức: $K_i = \dfrac{p_i}{p}$:

$$K_a = {}^{8,31}\!/_{2,5} = 3{,}33;\ K_b = 1{,}20;\ K_c = 0{,}83;\ K_d = 0{,}23$$

2. Áp suất của hỗn hợp lỏng tại nhiệt độ sôi (phương trình 2.6a):

$$p' = \sum x_{Fi}\gamma_i p_i^0$$

p' = 0,25. 8,31 + 0,15. 3,01 + 0,32. 2,07 + 0,28. 0,57 = 3,35 bar

3. Áp suất của hỗn hợp hơi tại nhiệt độ điểm sương (phương trình 2.6b):

$$p'' = \frac{1}{\sum\left(\frac{x_{Fi}}{\gamma_i p_i^0}\right)}$$

$$\frac{1}{p''} = \frac{0{,}25}{8{,}31} + \frac{0{,}15}{3{,}01} + \frac{0{,}32}{2{,}07} + \frac{0{,}28}{0{,}57} = 0{,}725$$

$$p'' = \frac{1}{0{,}725} = 1{,}38\ \text{bar}$$

Áp suất của hệ sẽ nằm giữa áp suất tại nhiệt độ sôi p' và áp suất tại nhiệt độ điểm sương p'' (vùng hai pha lỏng – hơi).

4. Ước tính sơ bộ lượng hơi tương đối G/F theo công thức (2.15):

$$\frac{G}{F} \approx \frac{\ln\left(\frac{p}{p'}\right)}{\ln\left(\frac{p''}{p'}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{2{,}5}{3{,}35}\right)}{\ln\left(\frac{1{,}38}{3{,}35}\right)} \approx 0{,}33$$

Kiểm tra giá trị ước tính gần đúng G/F = 0,33 theo phương trình(2.12):

$$\sum y_i = \sum \frac{x_{Fi}.K_i}{1 + \frac{G}{F}(K_i - 1)} = 1$$

$$\sum y_i = \frac{0{,}25.3{,}33}{1 + 0{,}33(3{,}33 - 1)} + \frac{0{,}15.1{,}20}{1 + 0{,}33(1{,}20 - 1)} + \frac{0{,}32.0{,}83}{1 + 0{,}33(0{,}83 - 1)} + \frac{0{,}28.0{,}23}{1 + 0{,}33(0{,}23 - 1)}$$
$$= 0{,}471 + 0{,}169 + 0{,}28 + 0{,}086 = 1{,}007 \neq 1$$

5. Xác định giá trị của đại lượng G/F theo phương trình Newton – Raphson (phương trình 2.16):

$$f'\left(G/_F\right) = -\sum \frac{x_{Fi}.K_i.(K_i-1)}{\left(1+G/_F(K_i-1)\right)^2}$$

$$f'\left(\frac{G}{F}\right) = -\left[\frac{0,25.3,33.(3,33-1)}{\left(1+0,33(3,33-1)\right)^2} + \frac{0,15.1,20.(1,20-1)}{\left(1+0,33.(1,20-1)\right)^2}\right.$$

$$\left. + \frac{0,32.0,83.(0,83-1)}{\left(1+0,33.(0,83-1)\right)^2} + \frac{0,28.0,23.(0,23-1)}{\left(1+0,33.(0,23-1)\right)^2}\right]$$

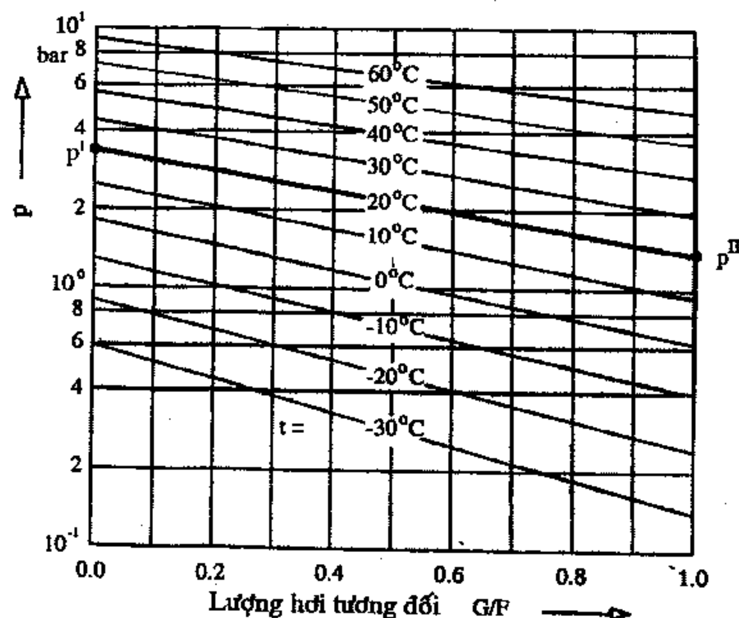
$$= -(0,6199 + 0,3317 - 0,0508 - 0,0891) = -0,5117$$

$$\left(\frac{G}{F}\right)^1 = \left(\frac{G}{F}\right)^0 - \frac{f\left(\left(\frac{G}{F}\right)^0\right)}{f'\left(\left(\frac{G}{F}\right)^0\right)} = 0,33 - \frac{1,007-1}{(-0,5117)} = 0,3437 \approx 0,345$$

Kiểm tra giá trị G/F = 0,345 theo phương trình (2.12):

$$\sum y_i = \frac{0,25.3,33}{1+0,345(3,33-1)} + \frac{0,15.1,20}{1+0,345(1,20-1)} + \frac{0,32.0,83}{1+0,345(0,83-1)} +$$

$$+ \frac{0,28.0,23}{1+0,345(0,23-1)} = 0,4615 + 0,1684 + 0,2821 + 0,0877 = 0,9997 \approx 1$$



Hình 2.6. Sự phụ thuộc của lượng hơi tương đối G/F vào áp suất chung p của hệ propan/i–Butan/n–Butan/Pentan. Loga của áp suất ln(p) phụ thuộc vào lượng hơi tương đối G/F có dạng rất gần với dạng hàm tuyến tính

- Đường đậm được xác định tại 20°C theo phương trình (2.12)
- Các đường mảnh được xác định bằng phương pháp nội suy giữa áp suất tại nhiệt độ sôi *p'* và áp suất tại điểm sương *p"* cho các giá trị nhiệt độ không đổi.

Vậy giá trị tìm được của G/F = 0,345.

Như vậy nồng độ của các cấu tử trong pha hơi sẽ bằng:

$$y_a = 0,4615\ ;\ y_b = 0,1684\ ;\ y_c = 0,2821 \text{ và } y_d = 0,0877$$

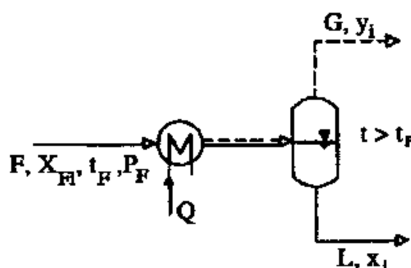
Nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp lỏng còn lại sau khi cho bay hơi một bậc xuôi chiều:

$x_i = y_i/K_i$:

$x_a = 0,1386$; $x_b = 0,1403$; $x_c = 0,3399$; $x_d = 0,3813$.

2.1.2.2. Bay hơi một phần hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử

Quá trình tách hỗn hợp nhiều cấu tử bằng phương pháp chưng cất một bậc được dựa vào nguyên tắc cho bay hơi một phần hỗn hợp lỏng (hình 2.7).



Hình 2.7. Sơ đồ nguyên lý của quá trình chưng cất một bậc xuôi chiều hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử

Đối với các quá trình chưng cất một bậc các hỗn hợp nhiều cấu tử có thể viết được các phương trình sau đây:

$$\sum y_i = \sum \frac{x_{Fi}.K_i}{1 + \frac{G}{F}(K_i - 1)} = 1 \qquad (2.17)$$

và

$$\frac{Q}{F} = C_L.(t - t_F) + \frac{G}{F}\left(\sum(y_i.r_i)\right) \qquad (2.18)$$

Thông thường, lượng sản phẩm đỉnh D/F (= G/F) được cho trước, vì vậy để giải phương trình (2.17) trước tiên cần xác định sơ bộ nhiệt độ trong bình chưng theo đồ thị tương tự như trên hình 2.6. Sau đó phương trình này được giải bằng phương pháp lặp để tìm ra đại lượng G/F tương ứng với nhiệt độ tìm được ở trên. Nếu đại lượng G/F tìm được khác nhiều so với giá trị mong muốn của G/F thì thủ tục tính ở trên phải được lặp lại cho giá trị nhiệt độ được ước lượng tốt hơn. Phương pháp giải phương trình (2.17) được minh họa chi tiết ở ví dụ sau đây.

Ví dụ 2.2. Chưng cất một bậc hỗn hợp lỏng bốn cấu tử lý tưởng. Hỗn hợp propan $(x_{Fa} = 0,25)$, i–butan $(x_{Fb} = 0,15)$, n–butan $(x_{Fc} = 0,32)$ và pentan $(x_{Fd} = 0,28)$ được tách bằng phương pháp chưng cất một bậc ở áp suất p = 4 bar. Lượng sản phẩm đỉnh cần thiết $D/F \approx 0,6$. Hãy xác định nhiệt độ trong bình chưng, nồng độ của sản phẩm đỉnh và lượng nhiệt tiêu tốn cho quá trình.

Bài giải:

1. Xác định sơ bộ nhiệt độ trong bình chưng: tại p = 4 bar, G/F = 0,6, nhiệt độ t ≈ 43⁰C (hình 2.6).
2. Xác định áp suất hơi và các hệ số cân bằng pha K_i:

   Theo phương trình Antoine (xem bảng 1.1) tại t = 43⁰C tìm được:

$$p_a^0 = 14,43\ bar\ ;\ p_b^0 = 5,72\ bar\ ;\ p_c^0 = 4,09\ bar \text{ và } p_d^0 = 1,28\ bar\ .$$

$$K_a = \frac{p_a^0}{p} = 3,61\ ;\ K_b = 1,43\ ;\ K_c = 1,02 \text{ và } K_d = 0,319\ .$$

3. Xác định D/F tại t = 43⁰C theo phương trình (2.17):

$$\sum y_i = \sum \frac{x_{Fi}.K_i}{1 + \dfrac{G}{F}(K_i - 1)} = 1$$

Tại giá trị G/F = 0,6 tính được tổng trên bằng:

0,3517 + 0,1705 + 0,3229 + 0,1511 = 0,9963 ≠ 1.

Tính lại bằng phương pháp lặp của Newton – Raphson (Ví dụ 2.1) tìm được G/F = 0,585. Tính kiểm tra lại tổng trên tại giá trị G/F = 0,585:

$$\sum y_i = 0,3571 + 0,1714 + 0,3231 + 0,1486 = 1,001 \approx 1,0$$

4. Nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp đỉnh (bằng chính các số hạng của tổng trên):

$$x_{Da} = 0,3571\ ;\ x_{Db} = 0,1714\ ;\ x_{Dc} = 0,3231\ ;\ x_{Dd} = 0,1486$$

   Nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp đáy: $x_i = \dfrac{y_i}{K_i}$

$$x_a = \frac{y_a}{K_a} = \frac{0,3571}{3,61} = 0,0989\ ;\ x_b = \frac{0,1714}{1,43} = 0,1198\ ;$$

$$x_c = \frac{0,3231}{1,02} = 0,3157\ ;\ x_d = \frac{0,1486}{0,319} = 0,4652$$

5. Lượng nhiệt cần cấp cho quá trình được tính theo công thức (2.18):

$$\frac{Q}{F} = C_{Lm}(t - t_F) + \frac{G}{F}\sum(y_i r_i)$$

   Tại 43⁰C từ hình 2.5: r_a = 13,1 kJ/mol; r_b = 17,7 kJ/mol; r_c = 21,0 kJ/mol; r_d = 26,1 kJ/mol

   Nhiệt dung riêng trung bình của hỗn hợp lỏng: C_{Lm} = 0,13 kJ/(mol⁰C).

$$p_a^0 = 4,73\ \ bar\ ;\ p_b^0 = 1,56\ \ bar\ ;\ p_c^0 = 1,032\ \ bar \text{ và } p_d^0 = 0,245\ \ bar$$

- Ẩn nhiệt hóa hơi của hỗn hợp lỏng:

$$r_m = \sum y_i r_i = 0,3571.13,1 + 0,1714.17,7 + 0,3231.21,0 + 0,1486.26,1 = 18,4\ \ kJ/mol$$

- Lượng nhiệt cần cấp:

$$\frac{Q}{F} = 0,13(43 - 20) + 0,585.18,4 = 13,75\ \ kJ/mol\ .$$

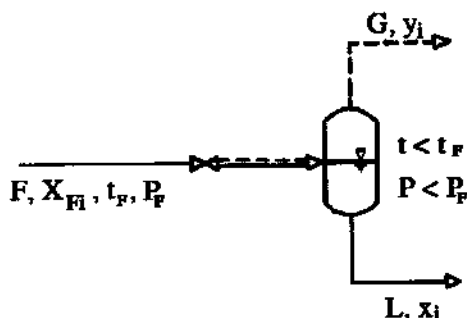
2.1.2.3. Chưng cất đoạn nhiệt

Khi hỗn hợp lỏng đi qua van giảm áp thì một phần lỏng sẽ bay hơi tại nhiệt độ gần nhiệt độ sôi (hình 2.8). Do khi đi qua van giảm áp enthalpy của lỏng không thay đổi nên có thể viết được các phương trình sau đây cho quá trình chưng đoạn nhiệt:

$$\sum y_i = \sum \frac{x_{Fi}.K_i}{1+\frac{G}{F}(K_i - 1)} = 1 \quad (2.19)$$

và $$t = t_F - \frac{1}{C_{Lm}}.\frac{G}{F}.\sum(y_i.r_i(t)) \quad (2.20)$$

Do enthalpy của hơi cao hơn enthalpy của lỏng nên nhiệt độ của hệ sẽ giảm xuống.



Hình 2.8. Sơ đồ nguyên lý của quá trình chưng cất đoạn nhiệt

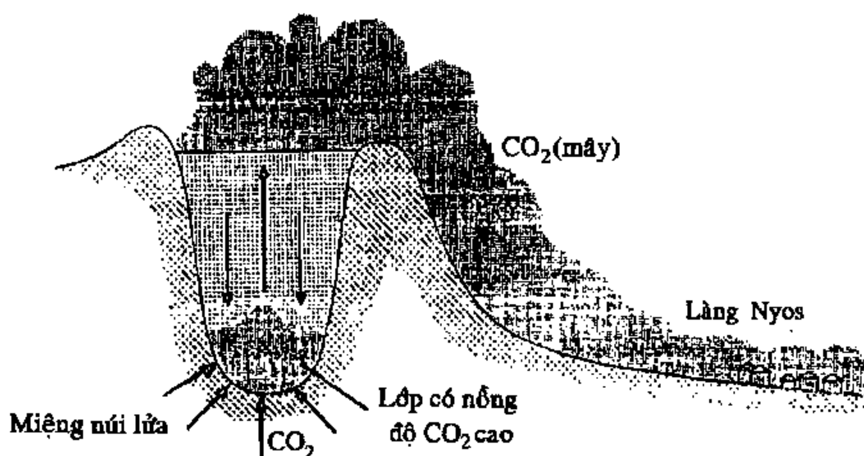
Nghiệm của các phương trình trên có thể dễ dàng tìm được với sự trợ giúp của đồ thị tương tự như trên hình 2.6. Trước tiên, sơ bộ chọn nhiệt độ của hỗn hợp sau van giảm áp, sau đó lượng hơi tương đối G/F được xác định gần đúng theo đồ thị. Để kiểm tra nhiệt độ đã chọn cần phải sử dụng phương trình (2.20) trong đó các giá trị của ẩn nhiệt hóa hơi r_i được xác định gần đúng tại nhiệt độ đã chọn $r_m = \sum(r_i.x_{Fi})$. Nghiệm chính xác sau đó sẽ tìm bằng phương pháp lặp của Newton – Raphson (như trong ví dụ 2.3).

Quá trình chưng cất đoạn nhiệt bằng cách hạ áp suất của hỗn hợp là một công đoạn rất cơ bản của nhiều quá trình tách công nghiệp (Ví dụ như quá trình tách muối ra khỏi nước biển). Tuy nhiên, quá trình này cũng có thể xảy ra trong tự nhiên. Một ví dụ gây ấn tượng mạnh của quá trình này là trường hợp thoát khí cácbon điôxít từ hồ Nyos của Camơrun (bảng 2.1). Trường hợp thoát không khí từ máu của các thợ lặn gây nguy hại cho sức khỏe sẽ là một trường hợp quan trọng khác của quá trình chưng cất đoạn nhiệt.

Bảng 2.1. Thoát khí cácbon điôxít từ hồ Nyos của Camơrun, ngày 21 tháng 8 năm 1986

Hồ Nyos của Camơrun có chiều sâu 200 m có nguồn gốc là miệng núi lửa và được chứa đầy nước (hình 2.9). Khí cácboníc thoát ra từ đá của núi lửa và được tích tụ ở lớp nước ở ngay sát đáy hồ và có nồng độ CO_2 tương đối cao (đến 2% mol).

Ngày 21 tháng 8 năm 1986 các lớp ổn định của hồ bất ngờ bị đảo lộn vì một lý do nào đó (ví dụ do đá rơi vào lòng hồ, do động đất nhẹ...). Khi lớp nước giàu khí CO_2 từ dưới đáy hồ chuyển động đến bề mặt nước của hồ thì một lượng khí CO_2 sẽ bị giải phóng ra khỏi nước do áp suất giảm (chưng cất đoạn nhiệt). Các bọt khí được giải phóng ra khỏi nước sẽ làm tăng cường chuyển động của dòng nước lên phía trên và sẽ tiếp tục làm tăng thêm lượng khí CO_2 thoát ra khỏi nước. Đám mây khí CO_2 thoát ra khỏi nước tạo thành lớp có chiều dày đến 20 m và do có khối lượng riêng lớn hơn khối lượng riêng của không khí sẽ phủ kín vùng đồi núi và khu vực lân cận. Tại hồ Nyos và ở một làng lân cận 1700 người và tất cả gia súc của vùng này đã bị chết ngạt vào ngay đêm hôm đó (tạp chí *National Geographic Society*, No.3, 1987).



Hình 2.9. Sơ đồ thoát khí cácbon điôxit tại hồ Nyos ngày 21 tháng 8 năm 1986

Ví dụ 2.3. Chưng cất đoạn nhiệt hỗn hợp bốn cấu tử lý tưởng

Hỗn hợp lỏng gồm propan $(x_{Fa} = 0,25)$, i-butan $(x_{Fb} = 0,15)$, n-butan $(x_{Fc} = 0,32)$ và pentan $(x_{Fd} = 0,28)$ ở tại $t_F = 25^0C$ được dãn từ áp suất 3,35 bar (áp suất tại nhiệt độ sôi) đến 1,2 bar (đi qua van giảm áp). Hãy xác định nhiệt độ t sau khi dãn lượng hơi tương đối G/F và nồng độ của hơi và của lỏng sau van giảm áp.

Biết ẩn nhiệt hóa hơi tại nhiệt độ sôi thường t_{BP}:

$$r_{aBP} = 18,8kJ/mol;\ r_{bBP} = 21,3kJ/mol;$$

$$r_{cBP} = 22,4kJ/mol;\ r_{dBP} = 25,8kJ/mol.$$

Nhiệt độ tới hạn của các cấu tử:

$$T_{cr,a} = 369,8^0K;\ T_{cr,b} = 408,1^0K;$$

$$T_{cr,c} = 425,2^0K;\ T_{cr,d} = 469,4^0K.$$

Bài giải:

1. Nhiệt độ của hỗn hợp sau khi giảm áp suất có thể xác định theo công thức (2.20):

$$t = t_F - \frac{1}{C_{Lm}}.\frac{G}{F}.\sum(y_i r_i)$$

- Chọn sơ bộ nhiệt độ $t = 0^0C$
- Nhiệt dung riêng trung bình của hỗn hợp:

$$C_{Lm} = \sum x_{Fi}.C_{Li} = 0{,}13145 kJ/mol^0K$$

(số liệu tra trong sổ tay của J. Perry).

- Áp suất hơi bão hoà của các cấu tử tinh khiết tại $t = 0^0C$ được tính theo phương trình Antoine (1.6'):

$$p_a^0 = 4{,}73\ bar;\ p_b^0 = 1{,}56\ bar;\ p_c^0 = 1{,}032\ bar \text{ và } p_d^0 = 0{,}245\ bar$$

- Áp suất tại nhiệt độ sôi (xem ví dụ 2.1): $p' = 1{,}8153\ bar$
- Áp suất tại nhiệt độ điểm sương: $p'' = 0{,}6232\ bar$
- Lượng hơi tương đối (xem ví dụ 2.1): $G/F = 0{,}3872$
- Ẩn nhiệt hoá hơi của các cấu tử tại 0⁰C được tính theo công thức (2.13):

$$r_i = r_{i,BP}.\left(\frac{T_{cr,i} - T}{T_{cr,i} - T_{BP}}\right)^{0,38}$$

Ở đây:

$r_{i,BP}$ – ẩn nhiệt hoá hơi của cấu tử i tại nhiệt độ sôi ở áp suất thường T_{BP};

$T_{cr,i}$ – nhiệt độ tới hạn của cấu tử i, ^0K;

Kết quả tính toán: $r_a = 16{,}3887 kJ/mol$;

$r_b = 20{,}6349 kJ/mol$; $r_c = 22{,}3749 kJ/mol$; $r_d = 27{,}8686 kJ/mol$

- Ẩn nhiệt hoá hơi của hỗn hợp:

$$r_m = \sum x_{Fi}.r_i = 22{,}1556 kJ/mol$$

- Tính kiểm tra nhiệt độ giả thiết theo công thức (2.20):

$$t = t_F - \frac{1}{C_{Lm}}.\frac{G}{F}.\sum(y_i.r_i(t)) = 20 - \frac{1}{0{,}13145}.0{,}3872.22{,}1556$$

$$= -45{,}261^0C \neq 0^0C$$

2. Chọn nhiệt độ tốt hơn $t = -10^0C$, sau đó lặp tại quá trình tính ở trên:

- Áp suất hơi bão hoà:

$$p_a^0 = 3{,}445\ bar;\ p_b^0 = 1{,}076\ bar;\ p_c^0 = 0{,}696\ bar \text{ và } p_d^0 = 0{,}152\ bar$$

- Áp suất tại nhiệt độ sôi: $p' = 1,2878\ bar$
- Áp suất tại nhiệt độ điểm sương: $p'' = 0,3975\ bar$
- Lượng hơi tương đối (hình 2.6): $G/F = 0,0601$
- Ẩn nhiệt hoá hơi của các cấu tử tại nhiệt độ $t = -10^0C$:

$$r_a = 17,0135 kJ/mol;\ r_b = 21,2031 kJ/mol;$$

$$r_c = 22,9230 kJ/mol;\ r_d = 28,4 kJ/mol;$$

$$r_m = \sum x_{Fi}.r_i = 22,7212 kJ/mol$$

- Tính kiểm tra nhiệt độ theo công thức (2.20):

$$t = t_F - \frac{1}{C_{Lm}}.\frac{G}{F}.\sum(y_i.r_i(t)) = 20 - \frac{1}{0,13145}.0,0601.22,7217$$

$$= 9,611^0C \neq -10^0C$$

3. Chọn giá trị tại nhiệt độ tốt hơn bằng phương pháp nội suy tuyến tính theo hình 2.10: t = –7 ⁰C. Lặp lại trình tự tính toán ở phía trên sẽ nhận được các kết quả sau:

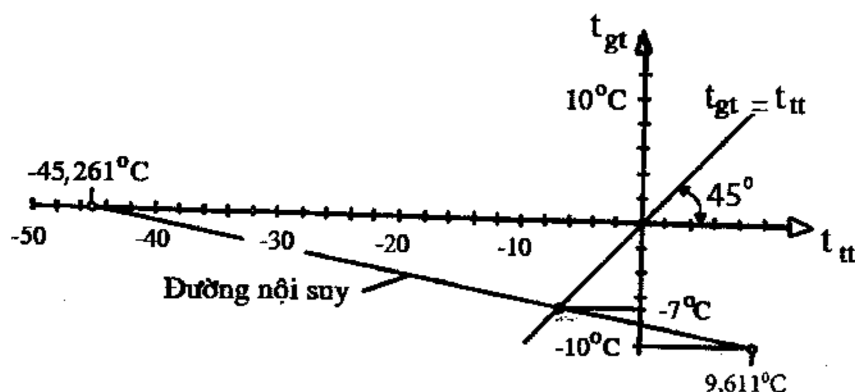
- Áp suất hơi bão hoà:

$$p_a^0 = 3,80\ bar;\ p_b^0 = 1,207\ bar;\ p_c^0 = 0,786\ bar \text{ và } p_d^0 = 0,176\ bar$$

- Áp suất tại nhiệt độ sôi: $p' = 1,416\ bar$
- Áp suất tại nhiệt độ điểm sương: $p'' = 0,4569\ bar$
- Lượng hơi tương đối (hình 2.6): $G/F = 0,1545$
- Xác định giá trị chính xác của *G/F* bằng phương pháp Newton – Raphson (phương trình 2.19):

– Hệ số cân bằng pha $K_i = \frac{p_i^0}{p}$

$$K_a = 3,1662;\ K_b = 1,0057;\ K_c = 0,6548 \text{ và } K_d = 0,1466$$



Hình 2.10. Đồ thị dùng để nội suy nhiệt độ cho ví dụ 2.3
t_{gt} – nhiệt độ giả thiết ; t_{tt} – nhiệt độ tính toán

$$-\quad f\left(\frac{G}{F}\right)=\sum\frac{x_{Fi}.K_i}{1+\frac{G}{F}(K_i-1)}-1=0$$

$$f\left(\frac{G}{F}\right)=0,5931+0,1507+0,2214+0,0473-1=0,0124\neq 0$$

– Tìm nghiệm *G/F* bằng phương pháp Newton – Raphson (ví dụ 2.1):

$$f'\left(\frac{G}{F}\right)=-[0,9626+0,0009-0,0807-0,0465]=-0,8362$$

$$\frac{G}{F}=0,1545-\frac{0,0124}{-0,8362}=0,1694$$

$$f\left(\frac{G}{F}\right)=0,5791+0,1507+0,2226+0,0480-1=0,0004\approx 0$$

– Nồng độ của pha hơi bằng chính các số hạng của phương trình trên:

$$y_a=0,5791;\ y_b=0,1567;\ y_c=0,2226 \text{ và } y_d=0,0480$$

– Nhiệt hoá hơi tại $t=-7^0C$:

$$r_a=16,8300kJ/mol;\ r_b=21,0352\quad kJ/mol;$$

$$r_c=22,7608kJ/mol;\ r_d=28,2423\quad kJ/mol;$$

$$r_m=\sum y_i.r_i=19,332\quad kJ/mol$$

– Tính kiểm tra nhiệt độ theo công thức (2.20):

$$t=20-\frac{1}{0,13145}.0,1694.19,332=-4,913^0C\neq -7^0C$$

– Các giá trị chính xác tìm được sau một số vòng lặp:

$$t=-6,6^0C;\ G/F=0,1811;$$

$$y_a=0,5722;\ y_b=0,1523;\ y_c=0,2262 \text{ và } y_d=0,0493$$

– Nồng độ của pha lỏng:

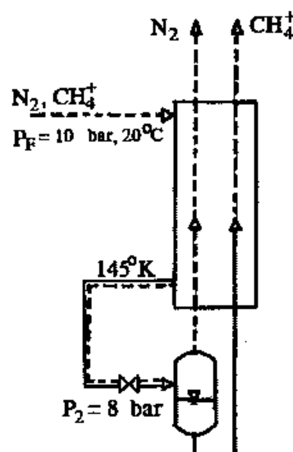
$$x_i=\frac{y_i}{K_i}:x_a=0,1786;\ x_b=0,1495;\ x_c=0,3408;\ x_d=0,3307.$$

2.1.3. Ứng dụng chưng cất đoạn nhiệt để tách hỗn hợp

Ví dụ rất có ý nghĩa thực tế của quá trình chưng cất đoạn nhiệt chính là quá trình tách Nitơ ra khỏi hỗn hợp khí tự nhiên trong công nghiệp dầu khí. Hỗn hợp khí tự nhiên được khai thác từ các mỏ chứa đến 15% khí Nitơ, vì vậy trước khi đưa hỗn hợp khí tự nhiên vào các đường ống vận chuyển khí đến nơi chế biến cần phải tách được khí Nitơ ra khỏi hỗn hợp.

Trên hình 2.11 biểu diễn sơ đồ nguyên lý của quá trình tách khí Nitơ bằng phương pháp chưng cất đoạn nhiệt. Hỗn hợp khí tự nhiên được làm lạnh cho đến khi phần lớn các hợp chất hữu cơ được ngưng tụ, còn Nitơ chủ yếu vẫn ở trạng thái hơi. Sau đó, hỗn hợp lỏng – hơi sẽ được dẫn để tiếp tục hạ nhiệt độ của hỗn hợp. Sau khi thực hiện quá trình phân pha, hơi lạnh và lỏng sẽ được làm nóng bằng

cách trao đổi nhiệt gián tiếp với hỗn hợp khí tự nhiên. Do ở đây không thể sử dụng được thiết bị trao đổi nhiệt hiệu quả, nên các dòng sản phẩm có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của dòng hỗn hợp đầu không nhiều (chỉ khoảng 5^0C). Năng lượng cần thiết để hạ nhiệt độ của dòng ở đây sẽ do hiệu ứng Joule – Thomson tạo ra khi thực hiện quá trình dãn hỗn hợp khí không lý tưởng. Thủ tục thực hiện một số bước cơ bản của quá trình trên sẽ được giải thích chi tiết trong ví dụ 2.4.



Hình 2.11. Sơ đồ nguyên lý của quá trình tách khí Nitơ ra khỏi hỗn hợp khí tự nhiên (Ví dụ 2.4)

Ví dụ 2.4. Tách khí Nitơ ra khỏi hỗn hợp khí tự nhiên bằng phương pháp ngưng tụ một phần. Khí tự nhiên ($P_o = 10\ bar$, $t_o = 20^0C$) được làm lạnh đến $t_1 = 145^0K$. Hãy tìm lượng hơi tương đối *G/F* và thành phần của pha hơi y_{i1} và pha lỏng x_{i1}. Biết hỗn hợp khí tự nhiên được dãn đến áp suất $p_2 = 8\ bar$. Hãy xác định nhiệt độ t_2 của khí, lượng hơi tương đối *G/F* và thành phần của pha hơi y_{i2} và pha lỏng x_{i2} sau van dãn.

Thành phần của khí tự nhiên: Nitơ (a) $y_a = 0{,}153$; mêtan (b) $y_b = 0{,}732$; êtan (c) $y_c = 0{,}061$; prôpan (d) $y_d = 0{,}032$ và butan (e) $y_e = 0{,}022$.

Bài giải:

1. Trạng thái của khí sau ngưng tụ: $T_1 = 145^0K$; $p_1 = p_F = 10\ bar$

- Áp suất hơi của các cấu tử theo phương trình Antoine tại $T_1 = 145^0K$ (phương trình 1.6')

$$p_a^0 = 65{,}180\ bar;\ p_b^0 = 8{,}1684\ bar;$$

$$p_c^0 = 0{,}0619\ bar;\ p_d^0 = 0{,}00148\ bar;\ p_e^0 = 3.10^{-5}\ bar.$$

- Hệ số cân bằng pha:

$$K_a = 6{,}5180;\ K_b = 0{,}8168;$$

$$K_c = 0{,}062;\ K_d = 0{,}000148;\ K_e = 3.10^{-6}.$$

- Áp suất tại nhiệt độ sôi: $p' = 15{,}9556\ bar$

- Áp suất tại nhiệt độ điểm sương: $p'' = 1{,}322.10^{-3} bar$

- Lượng hơi tương đối *G/F* tính gần đúng theo phương trình (2.15):

$$\frac{G}{F}=\frac{\ln\left(\frac{p}{p'}\right)}{\ln\left(\frac{p''}{p'}\right)}=\frac{\ln\left(\frac{10}{15,9556}\right)}{\ln\left(\frac{1,322.10^{-3}}{15,9556}\right)}\approx 0,04960$$

- Tính kiểm tra theo phương trình (2.12):

$$\sum y_{i1}=\sum\frac{x_{Fi}.K_i}{1+\frac{G}{F}(K_i-1)}=1$$

$$\sum y_{i1}=0,7828+0,6034+3,975.10^{-4}+5.10^{-6}+1.10^{-7}=1,3866\neq 1$$

- Tính lại đại lượng *G/F* bằng phương pháp Newton – Raphson (ví dụ 2.1):

$$\frac{G_1}{F}\approx 0,3138$$

và

$$\sum y_{i1}=0,3651+0,6343+5,491.10^{-4}+6,9.10^{-6}+1.10^{-7}=0,999\approx 1$$

- Thành phần của pha hơi (bằng chính các hạng số của phương trình trên):

$y_{a1}=0,3651$; $y_{b1}=0,6343$; $y_{c1}=5,491.10^{-4}$;

$y_{d1}=6,9.10^{-6}$; $y_{e1}=1.10^{-7}$.

- Thành phần của pha lỏng: $x_i={y_i}/{K_i}$

$x_{a1}=0,056$; $x_{b1}=0,7766$; $x_{c1}=0,0886$;

$x_{d1}=0,0466$; $x_{e1}=0,0321$.

2. Trạng thái của khí tự nhiên sau van giãn: $p_2=8\ bar$.

- Đánh giá sơ bộ nhiệt độ (ví dụ 2.3): $T_{sb}=140,66^0K$
- Áp suất hơi:

$p_a^0=56,441\ bar$; $p_b^0=6,539\ bar$;

$p_c^0=0,0410\ bar$; $p_d^0=8,232.10^{-4}\ bar$; $p_e^0=1,333.10^{-5} bar$.

- Hệ số cân bằng pha:

$K_a=7,055$; $K_b=0,817$; $K_c=5,127.10^{-3}$;

$K_d=1,029.10^{-4}$; $K_e=1,667.10^{-6}$.

- Áp suất tại nhiệt độ sôi: $p'=13,425\ bar$
- Áp suất tại nhiệt độ điểm sương: $p''=5,916.10^{-4} bar$

- Lượng hơi tương đối *G/F* tính gần đúng theo phương trình (2.15):

$$\frac{G}{F}=\frac{\ln\left(\frac{p}{p'}\right)}{\ln\left(\frac{p''}{p'}\right)}=\frac{\ln\left(\frac{8}{13,425}\right)}{\ln\left(\frac{5,916.10^{-4}}{13,425}\right)}\approx 0,0516$$

- Tính kiểm tra theo phương trình (2.12):

$$\sum y_{i2}=\sum\frac{x_{Fi}.K_i}{1+\frac{G}{F}(K_i-1)}=1$$

$$\sum y_{i2}=0,822+0,604+3,297.10^{-4}+3,472.10^{-6}+0,387.10^{-7}=1,427\neq 1$$

- Tính lại đại lượng *G/F* bằng phương pháp Newton – Raphson (ví dụ 2.1):

$$\frac{G_2}{F}\approx 0,3253$$

và $$\sum y_{i2}=0,364+0,636+4,623.10^{-4}+4,897.10^{-6}+0,543.10^{-7}\approx 1$$

- Thành phần của pha hơi (bằng chính các hạng số của phương trình trên):

$y_{a2}=0,364$; $y_{b2}=0,636$; $y_{c2}=4,623.10^{-4}$;

$y_{d2}=4,879.10^{-6}$; $y_{e2}=0,543.10^{-7}$.

- Thành phần của pha lỏng: $x_i=y_i/K_i$

$x_{a2}=0,0516$; $x_{b2}=0,778$; $x_{c2}=0,0902$;

$x_{d2}=0,0474$; $x_{e2}=0,0326$.

- Tính kiểm tra cân bằng nhiệt lượng (phương trình 2.20):

- Nhiệt dung riêng trung bình của lỏng:

$$C_{Lm}=\sum x_{Fi}.C_{Li}=0,0283\quad kJ/mol\ ^0K$$

(Số liệu theo J. Perry:

$C_{La}=0,0297\ kJ/mol^0K$; $C_{Lb}=0,0268\ kJ/mol^0K$;

$C_{Lc}=0,0291\ kJ/mol^0K$; $C_{Ld}=0,0358\ kJ/mol^0K$; $C_{Le}=0,0539\ kJ/mol^0K$).

- Nhiệt hoá hơi tại $T_1=145^0K$ (Ví dụ 2.3) được tính gần đúng theo quy tắc Trouton (công thức 2.13):

$$r_i=r_{i,BP}.\left(\frac{T_{cr,i}-T}{T_{cr,i}-T_{BP}}\right)^{0,38}$$

Ở đây: $r_{i,BP}$ – ẩn nhiệt hoá hơi tại nhiệt độ sôi ở áp suất thường (tra trong sổ tay của Perry):

$r_a=5,621\ kJ/mol$; $r_b=6,6578\ kJ/mol$;

$r_c=16,3671\ kJ/mol$; $r_d=22,5866\ kJ/mol$;

$r_e=26,5939\ kJ/mol$; $r_m(T_1)=\sum y_i.r_i(T_1)=6,2841\ kJ/mol$

– Tương tự nhiệt hoá hơi tại nhiệt độ $T_2 = 140,66\ ^0K$:

$$r_a = 5,6282 \quad kJ/mol\,;\ r_b = 6,8845 \quad kJ/mol\,;$$

$$r_c = 16,5287 \quad kJ/mol\,;\ r_d = 22,7461 \quad kJ/mol\,;$$

$$r_e = 26,7544 \quad kJ/mol\,;\ r_m(T_2) = \sum y_i.r_i(T_2) = 6,4376 \quad kJ/mol$$

– Tính kiểm tra nhiệt độ theo phương trình (2.20):

$$t = t_F - \frac{1}{C_{Lm}}.\frac{G}{F}.\sum\left(y_i.r_i(T)\right)$$

$$t = 145 - \frac{1}{0,0283}\left(\frac{G_2}{F}.r_m(T_2) - \frac{G_1}{F}.r_m(T_1)\right) =$$

$$= 145 - \frac{1}{0,0283}(0,3253.6,4376 - 0,3138.6,2841) = 140,68 \approx 140,66\ ^0K$$

2.2. CHƯNG CẤT MỞ VÀ NGƯNG TỤ MỞ GIÁN ĐOẠN

Khi tiến hành chưng cất mở liên tục (hình 2.1b) và gián đoạn (hình 2.12), hơi sẽ được đưa ra khỏi hệ thống ngay sau khi được tạo thành. Sự phụ thuộc vào thời gian của các biến trong chưng cất mở gián đoạn sẽ tương đương với sự phụ thuộc vào vị trí của chưng cất mở liên tục. Vì vậy, sau khi đã loại bỏ được biến thời gian và biến vị trí thì các phương trình của chưng cất mở liên tục và gián đoạn sẽ tương tự với nhau. Để có thể rút ra được các phương trình cơ bản, dưới đây sẽ xét trường hợp chưng cất mở gián đoạn.

Sơ đồ nguyên lý của quá trình chưng cất mở gián đoạn được thể hiện trên hình 2.12. Dòng hơi G trong phương pháp chưng cất này được tạo ra bằng cách cấp nhiệt cho L mol lỏng trong bình chưng và dòng hơi này được lấy ra liên tục và sau đó được ngưng tụ. Sản phẩm chưng cất D được làm nguội sau đó được chứa trong các bình sản phẩm.

2.2.1. Hỗn hợp hai cấu tử

2.2.1.1 Chưng cất mở (chưng cất gián đoạn)

Các định luật cơ bản của chưng cất gián đoạn đã được đưa ra vào những năm 1900 – 1902 [Ostwald 1900, Schreinemakers 1901, Van der Waals 1902, Rayleigh 1902]. Các phương trình cân bằng vật chất của bình chưng cho phép tính được quá trình chưng cất gián đoạn của hỗn hợp hai cấu tử a và b. Cho khoảng thời gian $d\tau$ có thể viết được các phương trình sau:

- Phương trình cân bằng vật chất chung:

$$G.d\tau + dL = 0 \qquad (2.21)$$

Ở đây: G – lưu lượng dòng mol của hơi đi ra khỏi bình chưng;

dL – lượng lỏng bị giảm trong bình chưng sau khoảng thời gian $d\tau$.

- Phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử dễ bay hơi:

$$y.G.d\tau + d(L.x) = 0 \qquad (2.22)$$

Ở đây: y và x – nồng độ phần mol của cấu tử dễ bay hơi trong hơi và trong lỏng.

- Phương trình cân bằng vật chất chung có thể viết ở dạng sau:

$$dG = -dL \tag{2.23}$$

Ở đây: $dG = G.d\tau$.

Với giả thiết cân bằng pha đạt được giữa pha hơi và pha lỏng, phương trình (2.22) có thể viết ở dạng:

$$-y^{*}.dL + x.dL + L.dx = 0 \tag{2.24}$$

Từ đây rút ra được phương trình:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y^{*} - x} \tag{2.25}$$

Đây chính là phương trình nổi tiếng của Rayleigh (Rayleigh 1902). Phương trình này cho biết quan hệ giữa lượng chất lỏng và nồng độ của lỏng trong bình chưng trong thời gian chưng cất. Khi sử dụng hệ số cân bằng pha K để mô tả cân bằng pha lỏng – hơi ($y^{*} = K.x$) phương trình Rayleigh sẽ có dạng:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{(K-1)x} \tag{2.26}$$

Do hệ số cân bằng pha K là hàm số của cả nồng độ và nhiệt độ nên phương trình vi phân trên không thể lấy tích phân trực tiếp bằng các phương pháp giải tích.

Đối với các hỗn hợp lý tưởng, do cân bằng pha lỏng – hơi có thể được biểu diễn qua hệ số bay hơi tương đối α (hệ số này thường ít phụ thuộc vào nhiệt độ):

$$y^{*} = \frac{\alpha.x}{1 + (\alpha - 1)x} \tag{2.27}$$

nên phương trình Rayleigh sẽ có dạng:

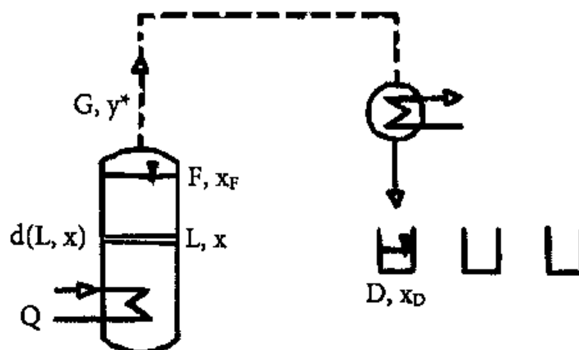
$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{\dfrac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} - x} \tag{2.28}$$

Tích phân trực tiếp phương trình trên sẽ nhận được kết quả sau:

$$\frac{L}{F} = \left(\frac{x}{x_F}\right)^{1/(\alpha-1)} \cdot \left(\frac{1 - x_F}{1 - x}\right)^{\alpha/(\alpha-1)} \tag{2.29}$$

Ở đây: F và x_F – lượng lỏng đầu và nồng độ của cấu tử dễ bay hơi trong hỗn hợp lỏng đầu.

Đồ thị điển hình của sự phụ thuộc của nồng độ cấu tử dễ bay hơi a trong pha hơi và trong pha lỏng vào lượng tương đối của sản phẩm $D/F = 1 - L/F$ được thể hiện trên hình 2.13.



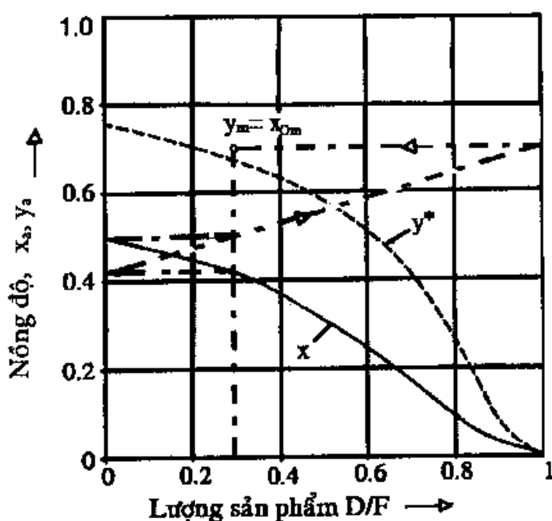
Hình 2.12. Sơ đồ nguyên lý của hệ thống chưng cất gián đoạn

Trong quá trình chưng cất, nồng độ của cấu tử a ở trong cả hai pha lỏng và pha hơi giảm dần theo thời gian.

Nồng độ trung bình của cấu tử a trong sản phẩm x_{Dm} có thể tính theo công thức:

$$x_{Dm} = x + \frac{x_F - x}{D/F} \tag{2.30}$$

Phương trình này có thể được thể hiện bằng đồ thị như trên hình 2.13, và ngay cả cho các hỗn hợp không lý tưởng nồng độ trung bình của cấu tử a trong sản phẩm cũng có thể dễ dàng xác định được trên đồ thị.



Hình 2.13. Quá trình chưng cất gián đoạn hỗn hợp hai cấu tử lý tưởng với hệ số bay hơi tương đối α = 3

Ví dụ 3.5.

Tiến hành chưng cất hỗn hợp lỏng hai cấu tử lý tưởng theo ba phương thức khác nhau: 1 – Một bậc liên tục xuôi chiều; 2 – Chưng cất mở (chưng cất gián đoạn) và 3 – Chưng cất ngược chiều. Biết nồng độ hỗn hợp đầu $x_F = 0,5$, hệ số bay hơi tương đối α = 2 và lượng hơi tương đối $G/F = 0,5$. Hãy xác định nồng độ của pha lỏng và pha hơi cho ba phương thức chưng cất trên.

Bài giải:

1. Chưng cất một bậc xuôi chiều:

- Nồng độ trong pha lỏng được xác định theo công thức (2.5):

$$x = \frac{1}{2(1-G/F)}\left[-\left(1+(\alpha-1).\left(\frac{G}{F}-x_F\right)\right)+\sqrt{\left(1+(\alpha-1).\left(\frac{G}{F}-x_F\right)\right)^2+4\left(1-\frac{G}{F}\right).x_F}\right]$$

$$x = \frac{1}{2(1-0,5)}\left[-(1+(2-1).(0,5-0,5))+\sqrt{(1+(2-1).(0,5-0,5))^2+4(1-0,5).0,5}\right] = 0,41$$

- Nồng độ trong pha hơi:

$$y^* = \frac{\alpha.x}{1+(\alpha-1)x} = \frac{2.0,41}{1+(2-1).0,41} = 0,58$$

- Lượng cấu tử dễ bay hơi trong pha hơi chiếm:

$$y = \frac{y^*.G/F}{1.x_F} = \frac{0,58.0,5}{1.0,5} = 0,58 = 58\%$$

2. Chưng cất mở với $L/F = 0,5$ và $x_F = 0,5$:

- Nồng độ của pha lỏng được tính theo công thức (2.29):

$$\frac{L}{F} = \left(\frac{x^*}{x_F}\right)^{1/(\alpha-1)} \cdot \left(\frac{1-x_F}{1-x}\right)^{\alpha/(\alpha-1)}$$

và

$$x = x_F\left(\frac{L}{F}\right)^{\alpha-1} \cdot \left(\frac{1-x}{1-x_F}\right)^{\alpha}$$

Giả thiết x = 0,4:

$$x = 0,5.(0,5)^{(2-1)}.\left(\frac{1-0,4}{1-0,5}\right)^2 = 0,36 \neq 0,4$$

Giả thiết x = 0,38:

$$x = 0,5.(0,5)^{(2-1)}.\left(\frac{1-0,38}{1-0,5}\right)^2 = 0,38$$. Vậy giả thiết x = 0,38 là đúng.

- Nồng độ của pha hơi được xác định theo phương trình cân bằng vật chất:

$$F.x_F = G.y + L.x$$

vậy $$y = \frac{F.x_F - L.x}{G} = \frac{F.0,5 - L.0,38}{G}$$

$$= 2.0,5 - 1.0,38 = 0,62$$

- Lượng cấu tử dễ bay hơi trong pha hơi chiếm:

$$y = \frac{0,5.0,62}{1.0,5} = 0,62 = 62\%$$

3. Chưng cất ngược chiều:

- Nồng độ của pha hơi: Do lỏng và hơi đạt trạng thái cân bằng pha nên nồng độ pha hơi được tính theo công thức (2.27):

$$y^* = \frac{\alpha.x_F}{1+(\alpha-1)x_F} = \frac{2.0,5}{1+(2-1).0,5} = 0,667$$

Nồng độ của pha lỏng được xác định từ cân bằng vật chất:

$$F.x_F = G.y^* + L.x$$

$$x = \frac{F.x_F - G.y^*}{L} = \frac{F.0,5 - G.0,667}{L} = \frac{F}{L}.0,5 - \frac{G}{L}0,667$$

$$= 2.0,5 - 1.0,667 = 0,334$$

Lượng cấu tử dễ bay hơi trong pha hơi chiếm:

$$y=\frac{0,5.0,667}{1.0,5}=0,667=66,7\%$$

Nhận xét: Chưng cất ngược chiều đạt được mức độ tách cao nhất trong ba phương thức chưng cất.

2.2.1.2. Ngưng tụ mở (ngưng tụ gián đoạn)

Khi tiến hành ngưng tụ từng phần theo phương thức mở lỏng sẽ được tách ra khỏi hệ thống ngay sau khi ngưng tụ (hình 2.2). Các phương trình cơ bản cho từng trường hợp ngưng tụ mở cũng tương tự như các phương trình cho trường hợp chưng cất mở.

Phương trình cân bằng vật chất chung:

$$dG+dL=0 \tag{2.31}$$

Phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử nhẹ a (cấu tử dễ bay hơi):

$$d(G.y)+x^{*}dL=0 \tag{2.32}$$

Ở đây: x^{*} – nồng độ của pha lỏng ở trạng thái cân bằng pha với pha hơi có nồng độ y.

Từ hai phương trình trên rút ra được phương trình:

$$y.dG+G.dy-x^{*}.dG=0 \tag{2.33}$$

Từ phương trình trên sẽ nhận được phương trình sau:

$$\frac{dG}{G}=\frac{dy}{x^{*}-y} \tag{2.34}$$

Phương trình này hoàn toàn tương tự với phương trình Rayleigh cho quá trình chưng cất mở (2.25).

Đối với các hỗn hợp lý tưởng, cân bằng pha lỏng – hơi được biểu diễn qua hệ số bay hơi tương đối α theo phương trình:

$$x^{*}=\frac{\alpha^{-1}.y}{1+(\alpha^{-1}-1).y} \tag{2.35}$$

Kết hợp các phương trình (2.34) và (2.35) sẽ được phương trình:

$$\frac{dG}{G}=\frac{dy}{\dfrac{\alpha^{-1}.y}{1+(\alpha^{-1}-1).y}-y} \tag{2.36}$$

Sau khi tích phân phương trình trên sẽ nhận được phương trình sau:

$$\frac{G}{F}=\left(\frac{y}{y_F}\right)^{1/(\alpha^{-1}-1)}.\left(\frac{1-y_F}{1-y}\right)^{\alpha^{-1}/(\alpha^{-1}-1)} \tag{2.37}$$

Ở đây: y_F – nồng độ đầu của pha hơi.

Phương trình này tương tự với phương trình (2.29) cho quá trình chưng cất mở (L được thay bằng G, x được thay bằng y và α được thay bằng α^{-1}).

Để tiện cho việc tính toán có thể sử dụng phương trình sau đây thay cho phương trình trên:

$$\frac{G}{F}=\left(\frac{y}{y_F}\right)^{\alpha/(1-\alpha)}\cdot\left(\frac{1-y_F}{1-y}\right)^{1/(1-\alpha)} \tag{2.38}$$

Trong quá trình ngưng tụ nồng độ cấu tử có nhiệt độ sôi cao trong pha hơi sẽ giảm dần và vì vậy nồng độ cấu tử có nhiệt độ sôi thấp sẽ tăng lên. Kết quả là nồng độ y của pha hơi sẽ lớn hơn nồng độ y_F của hỗn hợp đầu.

2.2.2. Hỗn hợp ba cấu tử

2.2.2.1. Chưng cất mở (chưng cất gián đoạn)

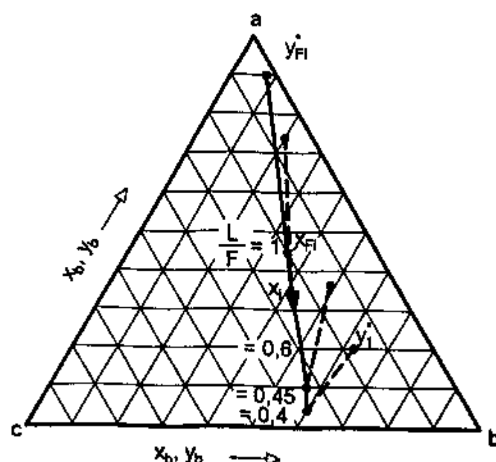
Chưng cất mở của hỗn hợp ba cấu tử được quan tâm rất nhiều trong các tài liệu đã công bố [Hausen 1935, 1952; Vogelpohl 1963, 1965]. Đối với các hỗn hợp ba cấu tử có thể áp dụng trực tiếp phương trình Rayleigh cho quá trình chưng cất mở. Cho các cấu tử a và b của hỗn hợp ba cấu tử, phương trình Rayleigh có dạng sau:

$$\frac{dL}{L}=\frac{dx_a}{y_a^*-x_a};\qquad \frac{dL}{L}=\frac{dx_b}{y_b^*-x_b} \tag{2.39}$$

Kết hợp hai phương trình trên sẽ được phương trình:

$$\frac{dx_a}{dx_b}=\frac{y_a^*-x_a}{y_b^*-x_b} \tag{2.40}$$

Đây là phương trình vi phân rất quan trọng dùng để mô tả sự thay đổi nồng độ của các cấu tử của lỏng trong bình chưng của chưng cất mở. Đường cong thay đổi nồng độ của lỏng trong bình chưng xác định theo phương trình trên được gọi là *đường cong lỏng dư* hoặc *lỏng dư* [Doherty and Perkins 1979, Petlyuk 1986, Bernot et al. 1990]. Trên hình 2.14 biểu diễn đồ thị của phương trình (2.40). Đường đậm trên đồ thị biểu diễn sự thay đổi nồng độ của lỏng trong quá trình chưng cất (đường lỏng dư). Đường gạch – gạch thẳng nằm giữa nồng độ x_i và nồng độ cân bằng tương ứng y_i^* là đường tiếp tuyến với đường lỏng dư. Nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong lỏng sẽ giảm dần trong quá trình chưng cất và chiều giảm nồng độ này được chỉ ra bằng mũi tên trên đường lỏng dư.



Hình 2.14. Chưng cất gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử lý tưởng (với α_{ac} = 20 và α_{bc} = 2).
Đường lỏng dư được thể hiện bằng đường đậm có mũi tên trên hình vẽ.

Cho các hỗn hợp ba cấu tử lý tưởng, khi hệ số bay hơi tương đối là hằng số (α = const), nồng độ của pha hơi có thể tính theo công thức:

$$y_a^* = \frac{\alpha_{ac}.x_a}{1+(\alpha_{ac}-1).x_a+(\alpha_{bc}-1).x_b}; \quad y_b^* = \frac{\alpha_{bc}.x_b}{1+(\alpha_{ac}-1).x_a+(\alpha_{bc}-1).x_b} \tag{2.41}$$

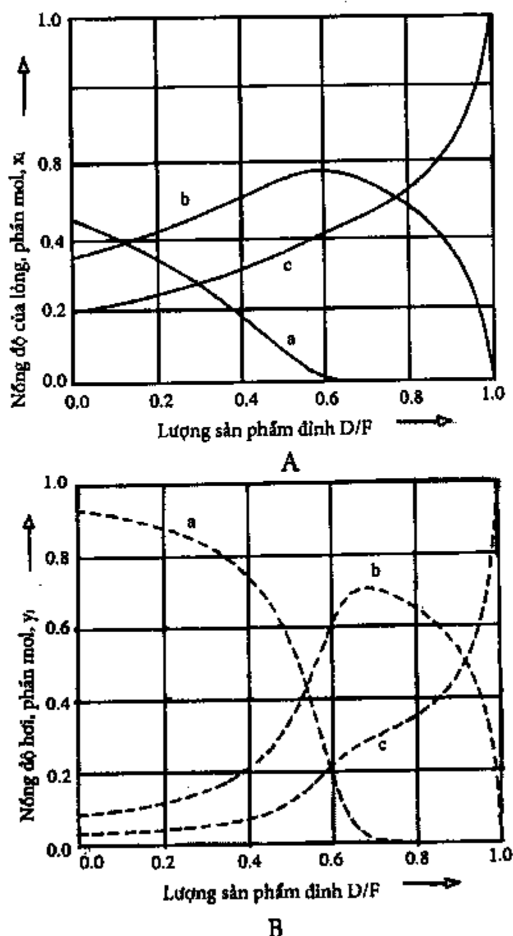
Cho trường hợp này, nghiệm của phương trình (2.40) có dạng [Van der Waals 1902]:

$$\frac{1-x_a-x_b}{x_a}.\left(\frac{x_a}{x_b}\right)^{(\alpha_{ac}-1)/(\alpha_{ac}-\alpha_{bc})} = \frac{1-x_{Fa}-x_{Fb}}{x_{Fa}}.\left(\frac{x_{Fa}}{x_{Fb}}\right)^{(\alpha_{ac}-1)/(\alpha_{ac}-\alpha_{bc})} \tag{2.42}$$

Lượng lỏng tương đối trong bình chưng L/F tương ứng với nồng độ x_a và x_b tại thời điểm đang xét sẽ được xác định theo công thức:

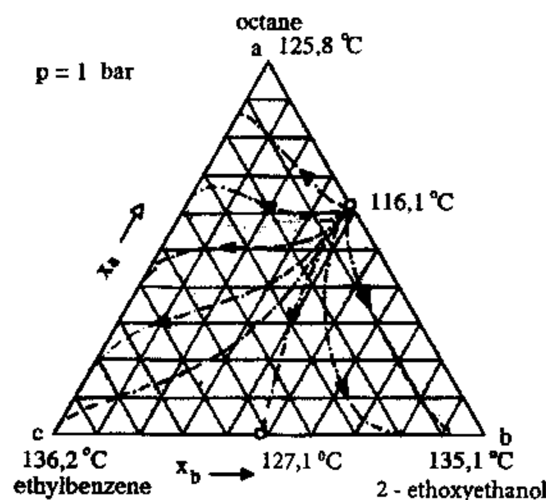
$$\frac{L}{F} = \left(\frac{x_a}{x_{Fa}}\right)^{1/(\alpha_{ac}-1)}.\left(\frac{1-x_{Fc}}{1-x_c}\right)^{\alpha_{ac}/(\alpha_{ac}-1)} \tag{2.43}$$

Đồ thị sự phụ thuộc của nồng độ lỏng và nồng độ hơi vào lượng hỗn hợp đỉnh tương đối $D/F = 1 - L/F$ được thể hiện trên hình 2.15A và 2.15B. Đồ thị này cũng tương tự như đồ thị của trường hợp hai cấu tử (hình 2.13).



Hình 2.15. Chưng cất gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử lý tưởng cho trường hợp hệ số bay hơi tương đối α_{ac} = 20 và α_{bc} = 2.

Đường thay đổi nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian (b) có điểm cực đại. A – Nồng độ của pha lỏng; B – Nồng độ của pha hơi.



Hình 2.16. Các đường lỏng dư của hỗn hợp ba cấu tử Octan/2–ethoxyethanol/ethylbenzen

2.2.2.2. Ngưng tụ mở (ngưng tụ gián đoạn)

Khi tiến hành ngưng tụ gián đoạn, lỏng tạo thành sau ngưng tụ sẽ được tách ngay ra khỏi pha hơi và đưa ra ngoài hệ thống ngưng tụ. Tương tự như phương trình (2.39) của chưng cất gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử, cho ngưng tụ gián đoạn sẽ có phương trình sau:

$$\frac{dG}{G}=\frac{dy_a}{x_a^*-y_a}; \qquad \text{và} \qquad \frac{dG}{G}=\frac{dy_b}{x_b^*-y_b} \qquad (2.44)$$

Từ hai phương trình trên rút ra được:

$$\frac{dy_a}{dy_b}=\frac{x_a^*-y_a}{x_b^*-y_b} \qquad (2.45)$$

Phương trình trên mô tả sự thay đổi nồng độ của pha hơi trong quá trình ngưng tụ mở. Đường biểu diễn sự thay đổi này được gọi là *đường hơi dư* hoặc *hơi dư*. Đường này được biểu diễn trên hình 2.17 bằng đường đậm. Đường thẳng nằm giữa nồng độ hơi thực tế y_i và nồng độ lỏng cân bằng tương ứng x_i^* sẽ là đường tiếp tuyến với đường hơi dư.

Đối với các hệ lý tưởng, cân bằng pha lỏng – hơi được biểu diễn bằng phương trình:

$$x_a^*=\frac{\alpha_{ac}^{-1}.y_a}{1+(\alpha_{ac}^{-1}-1).y_a+(\alpha_{bc}^{-1}-1).y_b}; \qquad x_b^*=\frac{\alpha_{bc}^{-1}.y_b}{1+(\alpha_{ac}^{-1}-1).y_a+(\alpha_{bc}^{-1}-1).y_b} \qquad (2.46)$$

Tích phân phương trình (2.45) cho các hỗn hợp ba cấu tử lý tưởng sẽ nhận được phương trình sau:

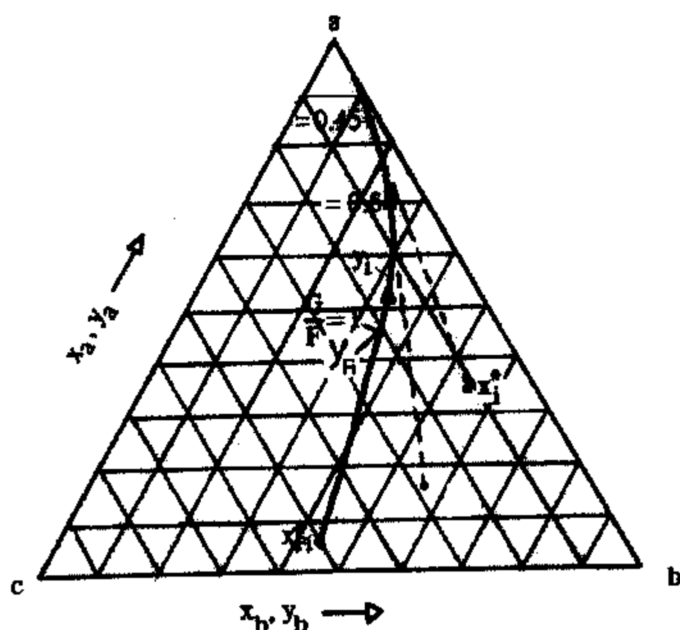
$$\frac{1-y_a-y_b}{y_a}.\left(\frac{y_a}{y_b}\right)^{(\alpha_{ac}^{-1}-1)/(\alpha_{ac}^{-1}-\alpha_{bc}^{-1})}=\frac{1-y_{Fa}-y_{Fb}}{y_{Fa}}.\left(\frac{y_{Fa}}{y_{Fb}}\right)^{(\alpha_{ac}^{-1}-1)/(\alpha_{ac}^{-1}-\alpha_{bc}^{-1})} \qquad (2.47)$$

Phần hơi tương đối còn lại sau ngưng tụ *G/F* khi đó sẽ được xác định theo phương trình sau:

$$\frac{G}{F}=\left(\frac{y_a}{y_{Fa}}\right)^{1/(\alpha_{ac}^{-1}-1)}\cdot\left(\frac{1-y_{Fc}}{1-y_c}\right)^{\alpha_{ac}^{-1}/(\alpha_{ac}^{-1}-1)} \tag{2.48}$$

Các phương trình trên hoàn toàn tương tự với các phương trình (2.42) và (2.43) của quá trình chưng cất mở. Chúng chỉ khác nhau ở chỗ các đại lượng *L*, *x* và *α* được thay bởi các đại lượng tương ứng *G*, *y* và α^{-1}.

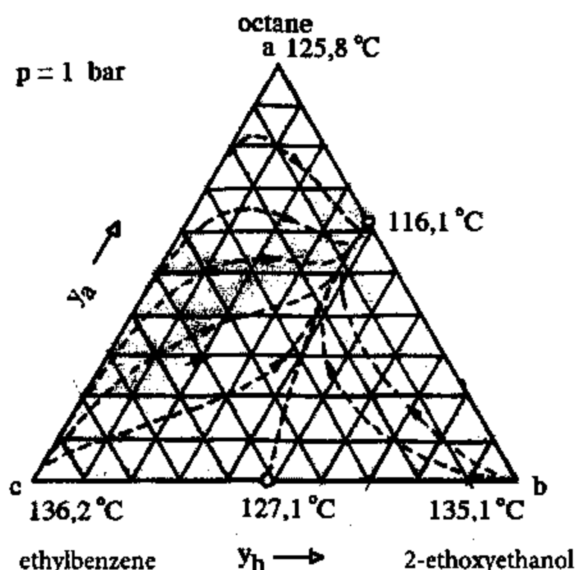
Trên hình 2.18 biểu diễn đường thay đổi nồng độ của pha hơi trong quá trình ngưng tụ của hệ Octan/2-ethoxyethanol/ethylbenzen. Các cấu tử có nhiệt độ sôi cao sẽ ngưng tụ trước tiên, vì vậy phần hơi còn lại sẽ có nồng độ của các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp tăng lên. Chiều tăng nồng độ của các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp được thể hiện bằng các mũi tên.



Hình 2.17. Quá trình ngưng tụ mở (gián đoạn) hỗn hợp ba cấu tử.
Đường hơi dư được biểu diễn bằng đường đậm trên đồ thị.

Các đường hơi dư chỉ phụ thuộc vào cân bằng pha lỏng – hơi (tương tự như các đường lỏng dư và các đường chưng cất). Đối với các hệ có nhiệt độ sôi của các cấu tử gần nhau, đường đi của ba đường hơi dư, lỏng dư và đường chưng cất rất tương tự nhau (hình 2.19A) và (2.19B). Các đường hơi dư và các đường lỏng dư có cùng các đặc trưng như của các đường chưng cất.

Trong các hệ có các hỗn hợp đẳng phí, các đường biên giới lỏng dư và hơi dư cũng sẽ xuất hiện tương tự như các đường biên giới chưng cất. Trong trường hợp chung, các đường chưng cất sẽ nằm giữa các đường hơi dư và các đường lỏng dư.



Hình 2.18. Các đường hơi dư của hệ Octan/2–ethoxyethanol/ethylbenzene

2.2.3. Hỗn hợp nhiều cấu tử

2.2.3.1. Chưng cất mở (chưng cất gián đoạn)

Phương trình (2.25) của Rayleigh có thể áp dụng cho chưng cất mở hỗn hợp nhiều cấu tử:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_i}{y_i^* - x_i} \quad (2.49a)$$

Kết hợp phương trình này với phương trình cân bằng pha $y_i^* = K_i.x_i$ có thể nhận được phương trình sau:

$$dL.(K_i.x_i) = d(L.x_i) \quad (2.49b)$$

Do cả đại lượng L và cả đại lượng x_i đều thay đổi trong quá trình chưng cất, vì vậy để cho thuận tiện nên sử dụng đại lượng l_i – lượng cấu tử i:

$$l_i = L.x_i \quad (2.50)$$

Khi đó nồng độ cấu tử i trong pha lỏng được xác định bằng biểu thức:

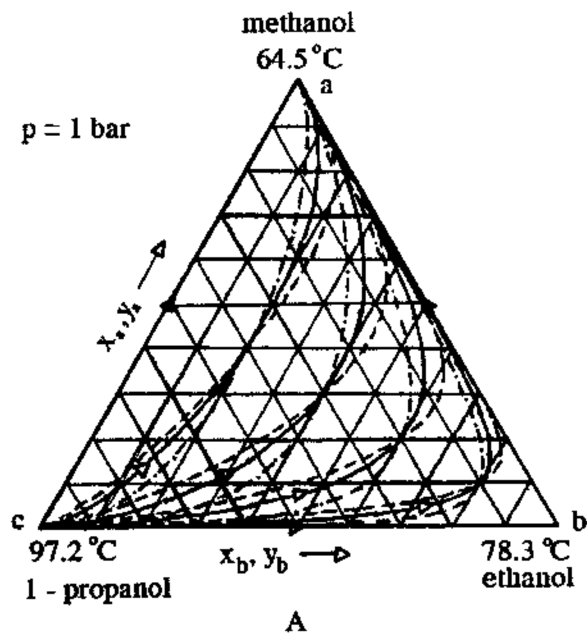
$$x_i = l_i / L \quad (2.51)$$

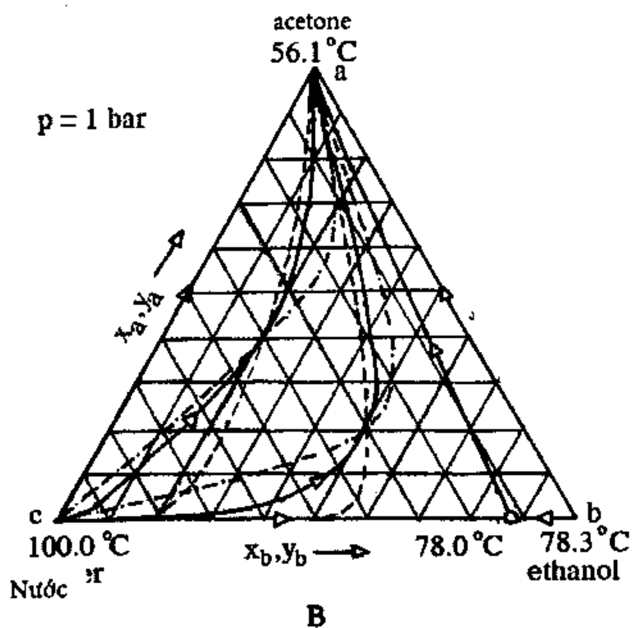
Kết hợp các phương trình trên với phương trình (2.49b) sẽ nhận được phương trình sau:

$$dL.K_i.l_i / L = dl_i \quad (2.52)$$

hoặc:

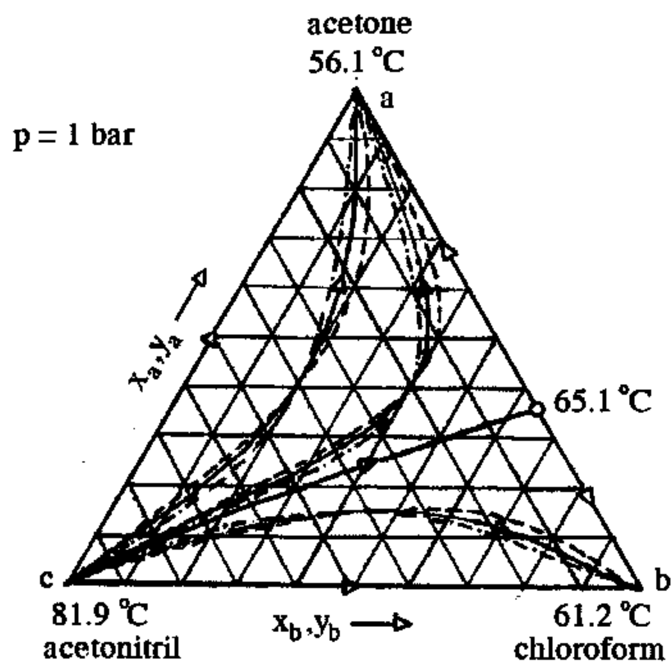
$$\frac{dL}{L} = \frac{1}{K_i}.\frac{dl_i}{l_i} \quad (2.53)$$



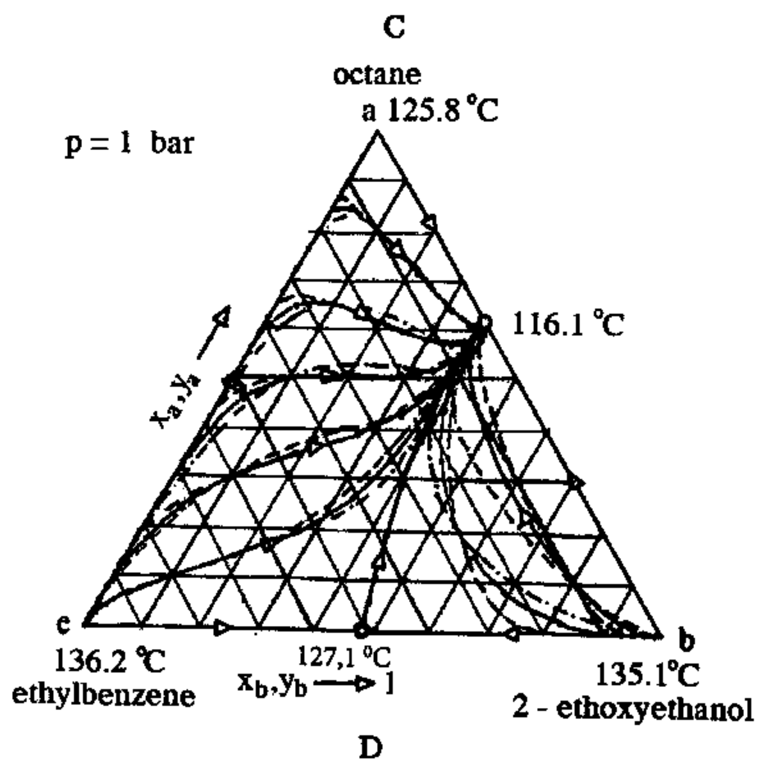


Hình 2.19. So sánh đường đi của các đường lỏng dư (– • –), các đường hơi dư (– – –) và các đường chưng cất (——).

Trong các hệ có nhiệt độ sôi của các cấu tử gần nhau, tất cả ba đường trên đều nằm rất sát nhau.

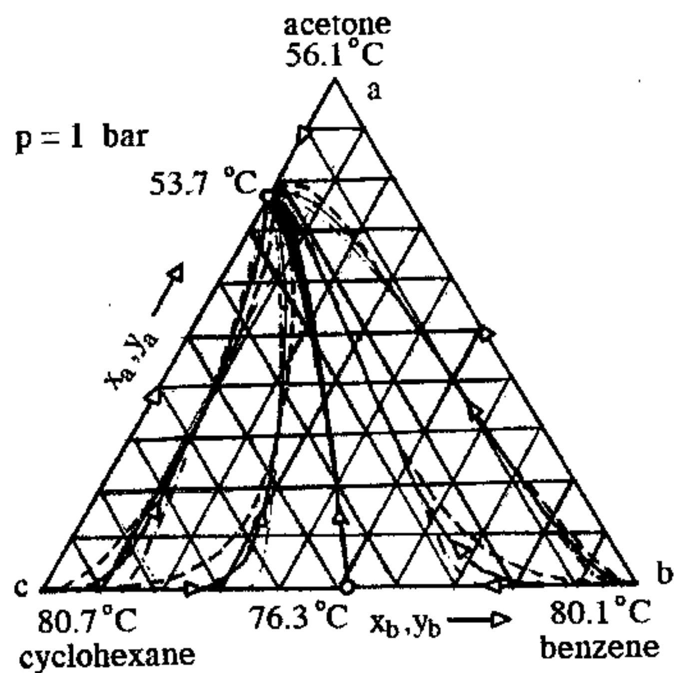


C

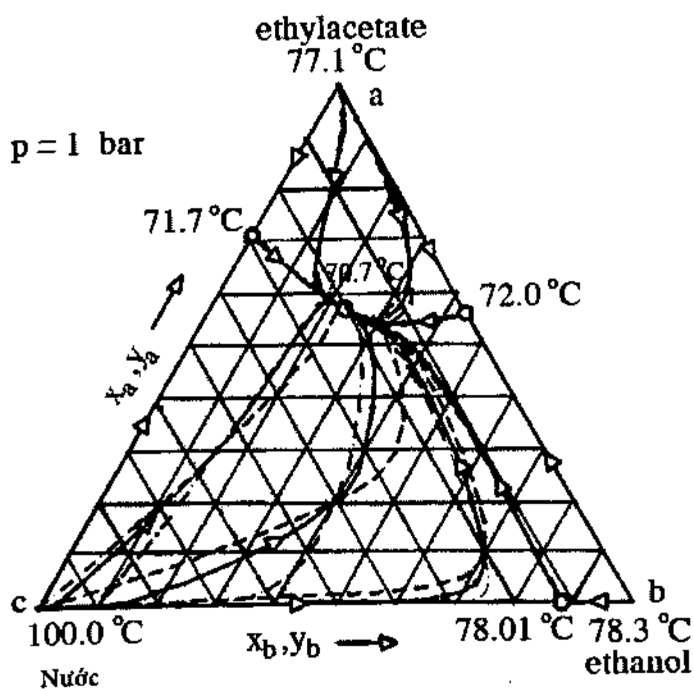


D

Hình 2.19. (tiếp theo)

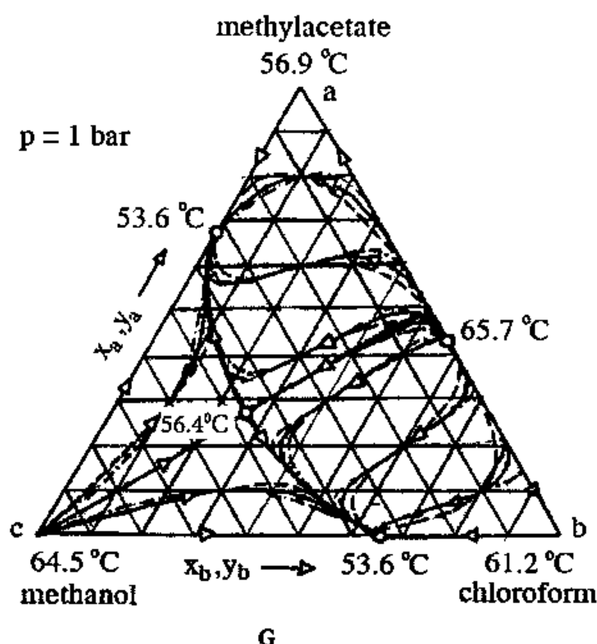


E



F

Hình 2.19. (tiếp theo)



Hình 2.19. (tiếp theo)

Phương trình này tương tự như phương trình (2.26) và không thể tích phân trực tiếp.

Đối với các hệ lý tưởng khi hệ số bay hơi tương đối α_{ik} là hằng số (cấu tử k – cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất trong hệ), từ phương trình (2.53) có thể viết được các phương trình sau đây:

$$\frac{dL}{L} = \frac{1}{K_i}\frac{dl_i}{l_i}; \quad \text{và} \quad \frac{dL}{L} = \frac{1}{K_k}\cdot\frac{dl_k}{l_k} \tag{2.54}$$

và với $\alpha_{ik} = \dfrac{K_i}{K_k}$ sẽ có phương trình sau:

$$\frac{dl_i}{l_i} = \alpha_{ik}\cdot\frac{dl_k}{l_k} \tag{2.55}$$

Phương trình trên sau khi tích phân sẽ có dạng:

$$\left(\frac{l_i}{l_{Fi}}\right)^{1/\alpha_{ik}} = \frac{l_k}{l_{Fk}} \tag{2.56}$$

hoặc:

$$\left(\frac{l_a}{l_{Fa}}\right)^{1/\alpha_{ak}} = \left(\frac{l_b}{l_{Fb}}\right)^{1/\alpha_{bk}} = \left(\frac{l_c}{l_{Fc}}\right)^{1/\alpha_{ck}} = \dots = \left(\frac{l_k}{l_{Fk}}\right)^{1} \tag{2.57}$$

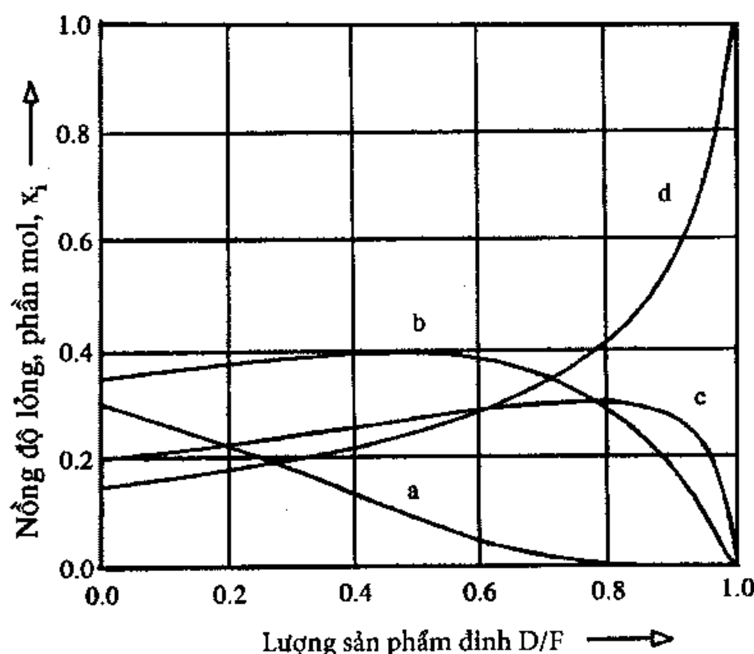
Lượng lỏng còn lại trong bình chưng tại thời điểm τ:

$$L = \sum_{i=1}^{k} l_i \tag{2.58}$$

Nồng độ của cấu tử i trong lỏng ở trong bình chưng:

$$x_i = l_i / L \tag{2.59}$$

Trên hình 2.20 thể hiện sự thay đổi nồng độ của các cấu tử trong bình chưng cho hệ bốn cấu tử lý tưởng với các hệ số bay hơi tương đối $\alpha_{ad} = 10$, $\alpha_{bd} = 3$, $\alpha_{cd} = 2$. Cho các cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian b và c các đường thay đổi nồng độ có điểm cực đại. Đây là điểm rất khác biệt so với trường hợp chưng cất hỗn hợp hai cấu tử và vì vậy đặc điểm này cần phải được chú ý đến khi tiến hành chưng cất trong các hệ thống nhiều bậc.



Hình 2.20. Chưng cất mở hỗn hợp bốn đỉnh cấu tử lý tưởng
(hệ số bay hơi tương đối $\alpha_{ad} = 10$, $\alpha_{bd} = 3$, $\alpha_{cd} = 2$).
Đường thay đổi nồng độ của các cấu tử sôi trung gian b và c có điểm cực đại

2.2.3.2. Ngưng tụ mở (ngưng tụ gián đoạn)

Như đã nhận xét ở phần trước, các công thức của quá trình chưng cất mở (chưng cất gián đoạn) có thể áp dụng được cho quá trình ngưng tụ mở bằng cách thay các đại lượng L, x, α và K trong các công thức này bằng các đại lượng tương ứng G, y, α^{-1} và K^{-1}. Khi đó, phương trình (2.49b) sẽ chuyển thành phương trình:

$$dG.K_i^{-1}.y_i = d\left(G.y_i\right) \tag{2.60}$$

Ở đây số hạng $d(G.y_i)$ – chứa các đại lượng G và y_i đều thay đổi trong quá trình ngưng tụ mở. Để cho thuận tiện, thay cho hai đại lượng G và y_i có thể sử dụng đại lượng "lượng cấu tử g_i":

$$g_i = G.y_i \tag{2.61}$$

Từ các phương trình trên rút ra được phương trình sau:

$$\frac{dG}{G} = K_i \frac{dg_i}{g_i} \tag{2.62}$$

Phương trình này tương tự với phương trình (2.53) và phương trình này không thể tích phân trực tiếp được.

Đối với các hệ lý tưởng, khi các hệ số bay hơi tương đối α_{ik} là hằng số thì thay đổi nồng độ của cấu tử i so với các cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất k sẽ được thể hiện qua các phương trình sau:

$$\frac{dG}{G} = K_i \frac{dg_i}{g_i}; \quad \text{và} \quad \frac{dG}{G} = K_k \frac{dg_k}{g_k} \tag{2.63}$$

Đặt $\alpha_{iK} = \frac{K_i}{K_k}$, từ các phương trình trên sẽ nhận được phương trình sau:

$$\frac{dg_i}{g_i} = \alpha_{ik}^{-1} \cdot \frac{dg_k}{g_k} \tag{2.64}$$

Sau khi tích phân phương trình trên sẽ nhận được công thức sau:

$$\left(\frac{g_i}{g_{Fi}}\right)^{\alpha_{ik}} = \frac{g_k}{g_{Fk}} \tag{2.65}$$

hoặc:

$$\left(\frac{g_a}{g_{Fa}}\right)^{\alpha_{ak}} = \left(\frac{g_b}{g_{Fb}}\right)^{\alpha_{bk}} = \left(\frac{g_c}{g_{Fc}}\right)^{\alpha_{ck}} = \ldots = \left(\frac{g_k}{g_{Fk}}\right)^{1} \tag{2.66}$$

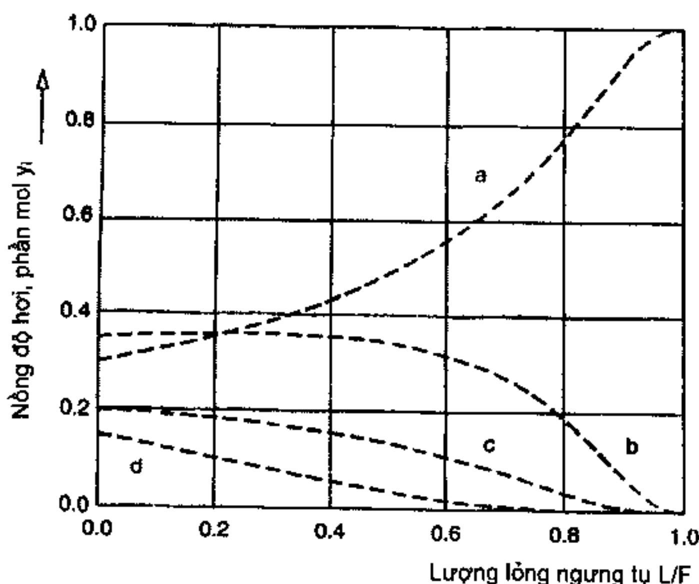
Lượng hơi còn lại sau khi ngưng tụ:

$$G = \sum_{i=1}^{k} g_i \tag{2.67}$$

Nồng độ của các cấu tử trong phần còn lại của pha hơi sau khi ngưng tụ:

$$y_i = g_i / G \tag{2.68}$$

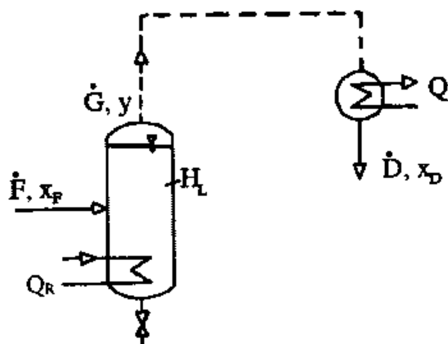
Trên hình 2.21 biểu diễn nồng độ của các cấu tử trong pha hơi nhận được sau khi ngưng tụ cho hỗn hợp bốn cấu tử lý tưởng khi các hệ số bay hơi tương đối $\alpha_{ad} = 10$, $\alpha_{bd} = 3$, $\alpha_{cd} = 2$. Tương tự như trên hình 2.19, trong trường hợp này các cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian cũng có điểm cực đại trên đường biểu diễn nồng độ.



***Hình 2.21.** Thay đổi nồng độ của các cấu tử trong pha hơi y_i trong quá trình ngưng tụ mở hỗn hợp bốn cấu tử lý tưởng ($\alpha_{ad} = 10$, $\alpha_{bd} = 3$, $\alpha_{cd} = 2$)*

2.3. CHƯNG CẤT MỘT BẬC BÁN LIÊN TỤC

Chưng cất một bậc bán liên tục có thể được sử dụng nhiều để tách các hỗn hợp lỏng có chứa một lượng nhỏ các cấu tử tạp chất có hệ số bay hơi tương đối nhỏ. Trên hình 2.22 biểu diễn sơ đồ nguyên lý của hệ thống chưng cất một bậc bán liên tục. Theo nguyên lý chưng cất bán liên tục, hỗn hợp đầu F được liên tục đưa vào bình chưng và sản phẩm đỉnh D được lấy ra liên tục. Trong quá trình chưng cất, các cấu tử có độ bay hơi nhỏ sẽ tích tụ lại trong bình chưng và được lấy ra khỏi bình chưng theo chu kỳ (sau những khoảng thời gian nhất định).



Hình 2.22. Sơ đồ nguyên lý hệ thống chưng cất một bậc bán liên tục.

$\dot{F}$ – lưu lượng dòng hỗn hợp đầu, kmol/s

$\dot{D}$ – lưu lượng dòng hỗn hợp đỉnh, kmol/s

H_L – lượng hỗn hợp lỏng trong bình chưng, kmol

2.3.1. Chưng cất một bậc bán liên tục hỗn hợp hai cấu tử

Tương tự như phương trình (2.25), từ các phương trình cân bằng vật chất cho quá trình chưng cất một bậc bán liên tục sẽ nhận được phương trình sau:

$$\frac{F}{H_L} = \frac{dx}{x_F - y^*(x)} \tag{2.69}$$

Ở đây: x và y – nồng độ của cấu tử dễ bay hơi a trong pha lỏng và pha hơi;

H_L – số mol của hỗn hợp lỏng ở trong bình chưng;

F – lượng hỗn hợp đầu đưa vào chưng cất, kmol.

Tích phân phương trình trên cho hỗn hợp lý tưởng với hệ số bay hơi tương đối α = const sẽ nhận được phương trình sau:

$$\frac{F}{H_L} = \frac{\alpha - 1}{x_F(\alpha-1)-\alpha}(x - x_F) - \frac{\alpha}{\left(x_F(\alpha-1)-\alpha\right)^2}.\ln\frac{x\left[x_F(\alpha-1)-\alpha\right]+x_F}{x_F\left[x_F(\alpha-1)-\alpha\right]+x_F} \tag{2.70}$$

Từ phương trên có thể xác định được thay đổi nồng độ của các cấu tử tạp chất ở trong hỗn hợp đỉnh và trong lỏng ở trong bình chưng. Biến đổi nồng độ của các cấu tử theo thời gian τ sẽ được thể hiện thông qua phương trình $F = \dot{F}.\tau$ (ở đây $\dot{F}$ – lưu lượng dòng, kmol/s).

Trong trường hợp riêng, khi các cấu tử tạp chất hoàn toàn không bay hơi $(\alpha \to \infty)$, phương trình (2.70) sẽ có dạng sau:

$$\frac{F}{H_L} = \frac{x - x_F}{x_F - 1} \qquad (2.71)$$

Phương trình trên có thể viết lại ở dạng sau:

$$x = x_F + \frac{F}{H_L}(x_F - 1) \qquad (2.72)$$

Như vậy, nồng độ của cấu tử dễ bay hơi trong hỗn hợp lỏng ở trong bình chưng sẽ giảm tỷ lệ thuận với lượng lỏng trong bình chưng H_L. Trong khi đó, nồng độ của các cấu tử khó bay hơi sẽ tăng tỷ lệ thuận với đại lượng (1 – x).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bernot, C; Doherty, M. F.; and Malone, M. F: "Patterns of Composition Change in Multi–component Batch Distillation," Chem. Eng. Sci. 45 (1990) No. 5, pp. 1207 - 1221.
2. Doherty, M. F. and Perkins, J. D.: "On the Dynamics of Distillation Processes III,"Chem. Eng. Sci. 34 (1979) No. 6, pp. 1401/1414.
3. Hausen, H.:"Rektifikation von Dreistoffgemischen," Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesen 6 (1935) pp. 9 – 22.
4. Hausen, H.:"Rektifikation von Dreistoffgemischen," Zeitschrift für angewandte Physik 4 (1952) pp. 45 – 51.
5. Ostwald, W.: Dampfdrucke ternärer Gemische, "Abhandlungen der mathematisch–physischen Classe der Königl," Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften 25 (1990) pp. 413–453.
6. Petlyuk, F. B.: "Rectification Diagrams for Ternary Azeotropic Mixtures," Theor. Found. Chem. Eng. 20 (1986) No. 3, pp. 175–185.
7. Rayleigh, Lord: "On the Distillation of Binary Mixtures," Philosophical Magazine (Sixth Series) 4 (1902) No. 23, pp. 521–537.

Chương 3
CHƯNG CẤT NHIỀU BẬC LIÊN TỤC (CHƯNG LUYỆN)

3.1. NGUYÊN LÝ CỦA QUÁ TRÌNH CHƯNG LUYỆN

Quá trình chưng cất một bậc chỉ có thể đạt được mức độ tách hỗn hợp rất hạn chế (thường dùng để tách sơ bộ các hỗn hợp). Sản phẩm đỉnh và sản phẩm đáy của quá trình chưng cất một bậc thường có nồng độ khác nhau không nhiều, và vì vậy quá trình chưng cất một bậc không cho phép nhận được các sản phẩm tinh khiết.

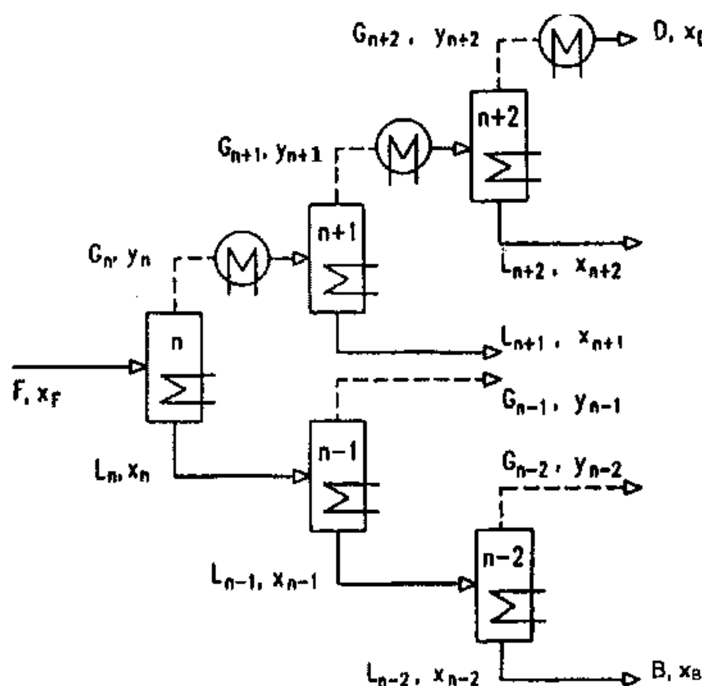
Hình 3.1A biểu diễn sơ đồ áp dụng nhiều lần quá trình chưng một bậc để tách hỗn hợp lỏng. Theo sơ đồ này, hỗn hợp đỉnh của bậc thứ nhất được đưa sang chưng cất ở bậc thứ hai. Hỗn hợp đỉnh của bậc thứ hai được đưa sang bậc thứ ba. Quá trình chưng cất mô tả ở trên sẽ được lặp lại ở các bậc tiếp theo. Hỗn hợp đáy của bậc thứ nhất cũng sẽ được tách theo trình tự tương tự như cho hỗn hợp đỉnh của bậc thứ nhất.

Để xác định nồng độ của lỏng và của hơi tại từng bậc chưng cất có thể sử dụng đồ thị $y - x$ (hình 3.1B) được dựng theo phương pháp đã được trình bày trong phần 2.1. Từ đồ thị, ta có thể nhận thấy quá trình ở trên có thể cho phép nhận được các phân đoạn có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, quá trình này có hai nhược điểm chính sau đây:

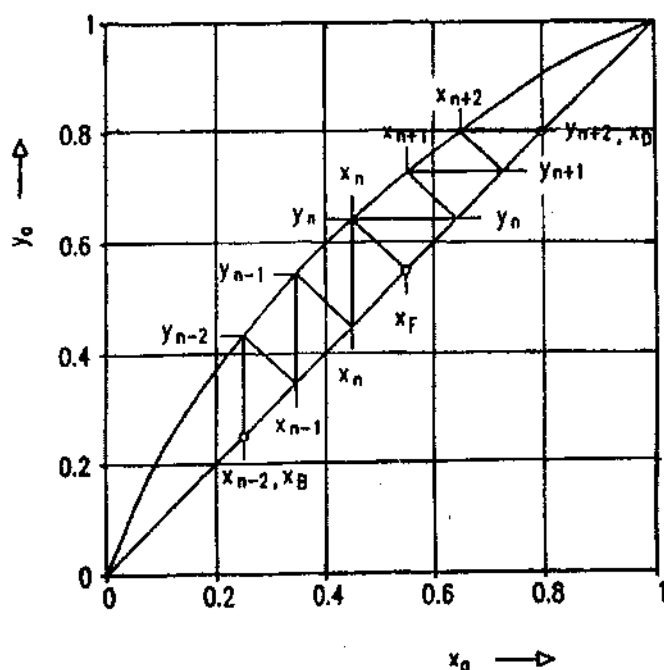
– Chỉ tách được một phần nhỏ hỗn hợp đầu ra ở dạng hỗn hợp có nồng độ cao.

– Tại từng bậc của quá trình tách đều lấy ra các sản phẩm phụ. Các sản phẩm này đều chứa một lượng nhất định cấu tử quan tâm và trong nhiều trường hợp xử lý tiếp theo các sản phẩm này thường gặp nhiều khó khăn.

Để khắc phục hai nhược điểm trên có thể sử dụng quá trình chưng cất được thể hiện trên hình 3.2A. Theo quá trình này, các sản phẩm phụ của từng bậc chưng cất được cho quay lại bậc chưng cất ở ngay phía trước. Quá trình này còn có thể được cải tiến bằng cách không thực hiện quá trình ngưng tụ hơi trước khi đi vào các bậc chưng cất và khi đó lỏng trong từng bậc cũng không cần phải đun bay hơi lại. Điều này có thể thực hiện được bằng cách cho lỏng và hơi tiếp xúc trực tiếp với nhau tại từng bậc chưng cất (hình 3.2B). Ngoài ra, khi hai pha lỏng – hơi chuyển động ngược chiều và tiếp xúc trực tiếp với nhau tại từng bậc chưng cất thì quá trình chuyển khối tại mỗi bậc cũng sẽ được tăng cường đáng kể.



A

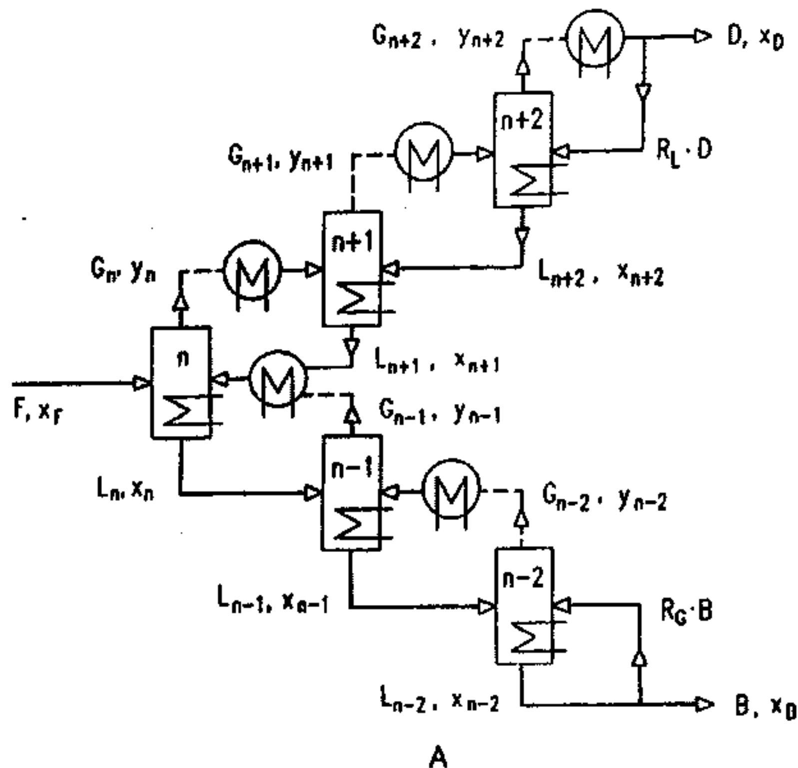


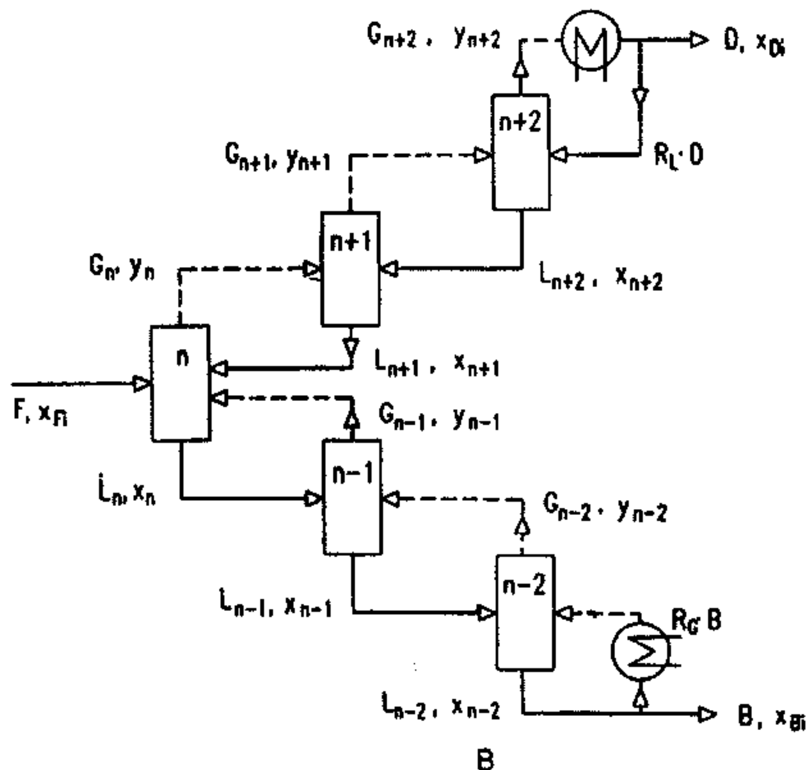
B

Hình 3.1. Chưng cất nhiều bậc liên tục hỗn hợp hai cấu tử a – b

A – Sơ đồ nguyên lý

B – Xác định nồng độ của pha lỏng và pha hơi tại từng bậc trên đồ thị y – x





Hình 3.2. Sơ đồ chưng cất nhiều bậc cải tiến

A – Sơ đồ chưng cất nhiều bậc có lắp đặt thiết bị ngưng tụ hơi.

B – Sơ đồ chưng cất nhiều bậc không có các thiết bị ngưng tụ hơi trung gian.

Nồng độ đạt được tại từng bậc chưng cất có thể xác định trên đồ thị $y - x$ bằng cách dựa vào các phương trình cân bằng vật chất thiết lập cho đoạn phía trên của tháp (hình 3.3). Rõ ràng là khi khoảng cách giữa đường làm việc và đường cân bằng pha càng nhỏ thì mức độ khó tách của hỗn hợp sẽ tăng lên.

Hiện nay, để đặc trưng cho mức độ khó tách của hỗn hợp có hai phương pháp thường được sử dụng sau đây: 1– Khái niệm bậc cân bằng (hay còn gọi là đĩa lý thuyết) và 2 – Khái niệm đơn vị chuyển khối.

3.1.1. Khái niệm bậc cân bằng

Theo quan điểm này, pha hơi và pha lỏng là các phần tử chuyển khối không thể tách biệt được và lỏng và hơi sẽ tiếp xúc trực tiếp và rất chặt chẽ với nhau nhằm đạt được trạng thái cân bằng pha. Sau đó hai pha được tách ra khỏi nhau và pha hơi sẽ đi lên bậc ở ngay phía trên, còn pha lỏng sẽ đi xuống bậc ở ngay phía dưới. Như vậy, các pha sẽ chuyển động ngược chiều nhau (Hình 3.3).

Để thiết lập quan hệ giữa nồng độ x của pha lỏng và nồng độ y của pha hơi với lưu lượng các dòng pha hơi G và pha lỏng L, có thể viết được phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử dễ bay hơi cho đoạn phía trên gồm n bậc của tháp:

$$G_{n-1}.y_{n-1} + L_0.x_0 = L_n.x_n + G_0.y_0 \qquad (3.1a)$$

Hoặc

$$y_{n-1} = \frac{L_n}{G_{n-1}}.x_n + \frac{G_0}{G_{n-1}}.y_0 - \frac{L_0}{G_{n-1}}.x_0 \qquad (3.1b)$$

Đồ thị của phương trình (3.1b) được thể hiện trên hình 3.3 và được gọi là *đường nồng độ làm việc* hoặc *đường làm việc*. Hình 3.3 cũng đã biểu diễn đường cong cân bằng pha lỏng – hơi (đường cân bằng pha).

Theo phương trình cân bằng vật chất nồng độ của lỏng x_n và nồng độ của hơi y_{n-1} liên quan trực tiếp với nhau. Hai nồng độ x_n và y_{n-1} sẽ xác định được một điểm trên đường làm việc. Do theo giả thiết của bậc cân bằng, cân bằng pha sẽ đạt được giữa nồng độ của lỏng x_n và nồng độ của hơi y_n trên cùng bậc thứ (n), nên đường thẳng đứng $x_n = const$ sẽ cắt đường cân bằng pha tại điểm có tung độ y_n. Tương tự, đường nằm ngang đi qua điểm có tung độ y_n trên đường cân bằng pha sẽ phải cắt đường làm việc tại điểm có hoành độ x_{n+1}. Tiếp theo đường thẳng đứng đi qua điểm có hoành độ x_{n+1} trên đường làm việc sẽ cắt đường cân bằng pha tại điểm có tung độ y_{n+1} và trình tự xác định tọa độ của các điểm ở trên sẽ được tiếp tục lặp lại. Sử dụng luân phiên đường cân bằng pha và đường làm việc sẽ thiết lập được các bậc cân bằng (xem hình 3.3).

Như vậy, đường làm việc sẽ là tập hợp của các trạng thái ở giữa các bậc cân bằng.

Số bậc cân bằng n cần thiết để có thể đạt được mức độ thay đổi nồng độ mong muốn (mức độ tách mong muốn) sẽ là thước đo tốt để đánh giá mức độ khó tách của hỗn hợp. Số bậc cân bằng được biểu diễn bằng số các bậc (số các tam giác) trên đồ thị $y - x$ có thể dễ dàng xác định được trên đồ thị này. Phương pháp xác định số bậc cân bằng trên đồ thị $y - x$ được gọi là phương pháp McCabe – Thiele [McCabe and Thiele, 1925].

Trong một số ít trường hợp, số bậc cân bằng n có thể xác định được bằng phương pháp giải tích. Trường hợp khi cả đường làm việc (có hệ số góc L/G) và đường cân bằng pha (có hệ số góc m) đều là đường thẳng là trường hợp riêng đặc biệt quan trọng. Trong trường hợp này, số bậc cân bằng n có thể xác định theo công thức của [King, 1980]:

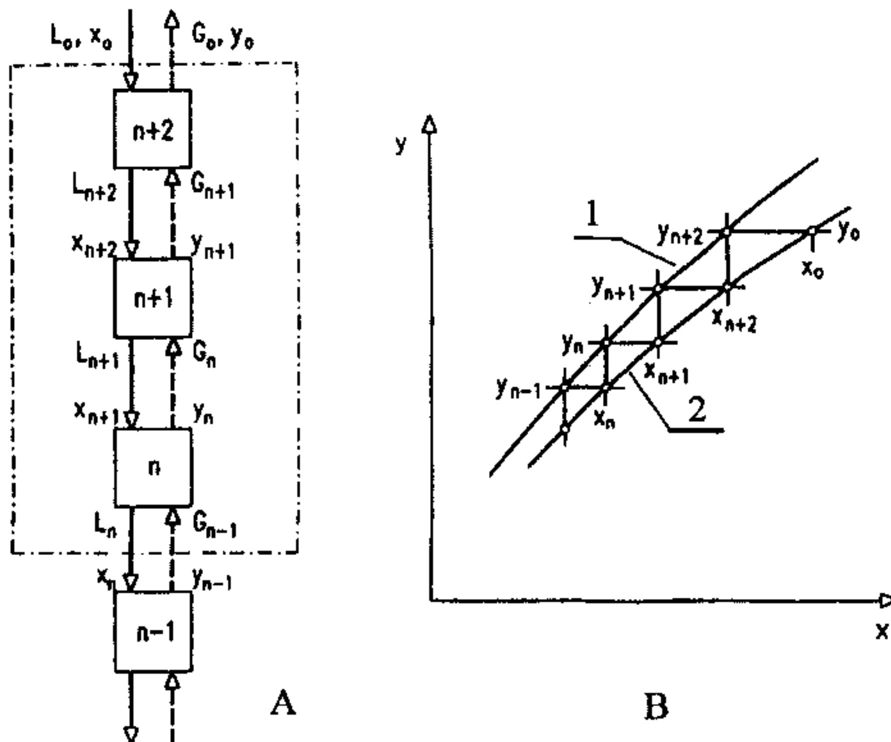
$$n = \frac{1}{\ln J}.\ln\left[\left(1-\frac{1}{J}\right).Q+1\right] \tag{3.2}$$

Các đại lượng J và Q được định nghĩa như trên hình 3.4 cho đoạn chưng và đoạn luyện của tháp.

Khi $J = \frac{m}{(L/G)} = 1$ (khi đường làm việc và đường cân bằng pha đều là đường thẳng và song song với nhau) thì:

$$n = Q \tag{3.3}$$

Phương trình (3.2) thường được áp dụng để xác định số bậc cân bằng cần thiết để tách các tạp chất có nồng độ thấp trong hỗn hợp. Đồ thị của phương trình (3.2) được thể hiện trên hình 3.4.



Hình 3.3. Khái niệm bậc cân bằng dùng để thể hiện hiệu suất tách của quá trình ngược chiều

A – Sơ đồ nguyên lý của hệ thống tách gồm nhiều bậc cân bằng

B – Đồ thị McCabe – Thiele dùng để xác định số bậc cân bằng

1 – Đường cân bằng pha; 2 – Đường làm việc

3.1.2. Khái niệm đơn vị chuyển khối

Để đưa ra khái niệm đơn vị chuyển khối, Chilton và Colburn (1935) đã xét phân tố diện tích dA của tháp (Sơ đồ nguyên lý được thể hiện trên hình 3 – 5A). Phương trình chuyển khối cho phân tố diện tích dA được định nghĩa như sau:

$$dN = K_{OG}.\left(y^* - y\right).dA \tag{3.4}$$

Ở đây: K_{OG} – hệ số chuyển khối;

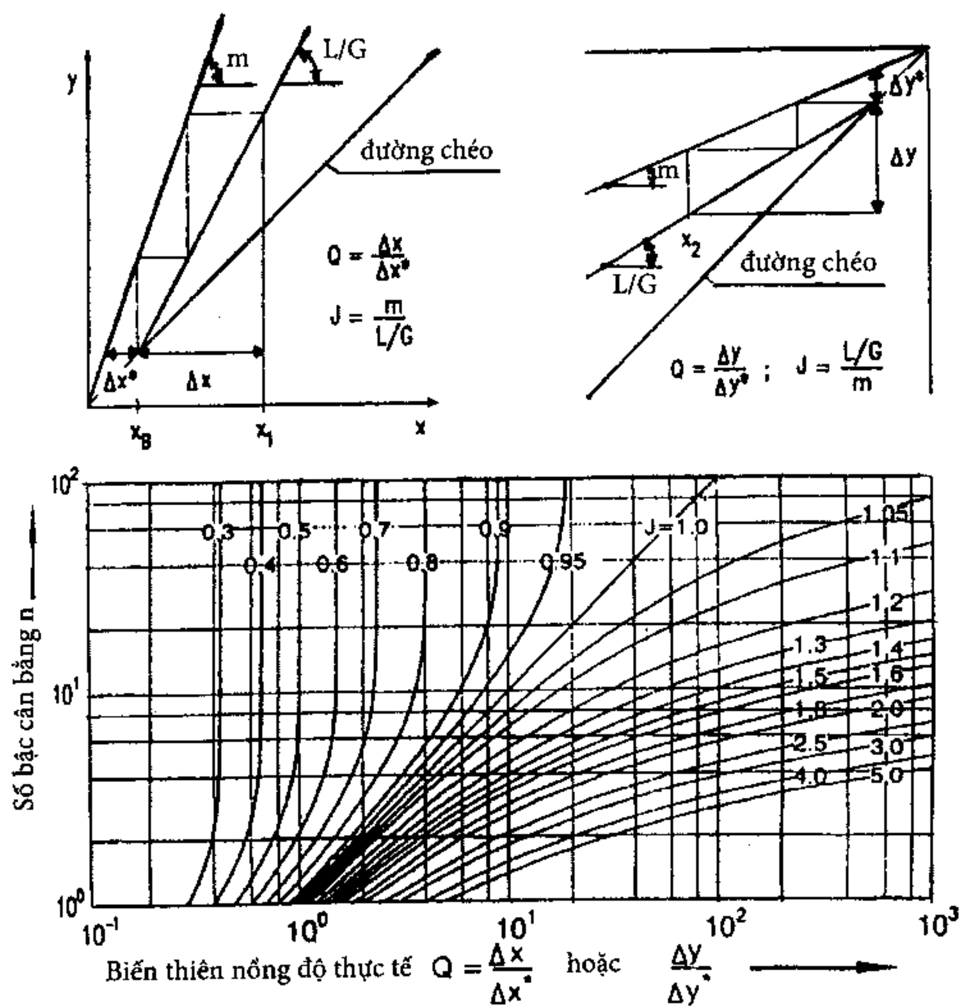
dN – lượng vật chất (số mol) tham gia quá trình chuyển khối.

Số mol dN của quá trình có thể xác định theo phương trình của dòng hơi:

$$dN = G.dy \tag{3.5}$$

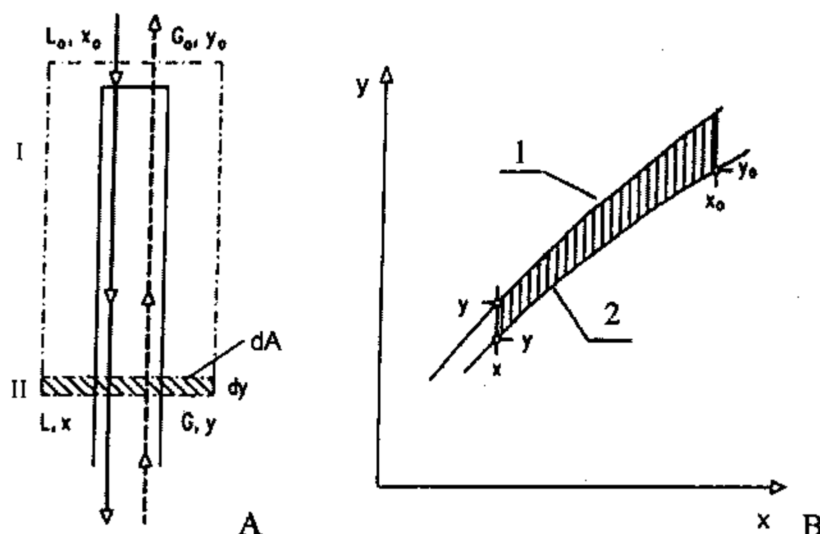
Kết hợp hai phương trình trên sẽ được phương trình sau:

$$G.dy = K_{OG}\left(y^* - y\right)dA \tag{3.6}$$



***Hình 3.4.** Đồ thị dùng để xác định số bậc cân bằng n khi cả hai đường làm việc và đường cân bằng pha đều là đường thẳng*

Các đường cong có tham số $J = \frac{m}{(L/G)}$



Hình 3.5. Biểu diễn hiệu suất của quá trình tách ngược chiều qua số đơn vị chuyển khối
A – Sơ đồ nguyên lý của quá trình tách; B – Đồ thị y – x.
1 – Đường cân bằng pha; 2 – Đường làm việc

Phương trình trên có thể được đưa về dạng phương trình vi phân tách biến sau đây:

$$\frac{dy}{y^* - y} = K_{OG}\frac{dA}{G} \tag{3.7}$$

Số hạng bên phải của phương trình trên liên quan chủ yếu đến thiết bị tách hỗn hợp, vì vậy các yếu tố chính ảnh hưởng đến hoạt động của thiết bị phải được quan tâm đặc biệt khi tiến hành tính toán và thiết kế thiết bị.

Số hạng bên trái của phương trình đặc trưng cho mức độ khó tách của hỗn hợp, và số hạng này chứa chủ yếu các thông số liên quan đến các tính chất lý hóa của hệ cần tách. Tích phân số hạng bên trái của phương trình trên được gọi là số đơn vị chuyển khối chung (số đơn vị chuyển khối) N_{OG} :

$$N_{OG} = \int_{O}^{N_{OG}} dN_{OG} = \int_{y_d}^{y_c} \frac{1}{y^* - y} dy \tag{3.8a}$$

Như vậy, số đơn vị chuyển khối chính bằng tỷ số giữa biến thiên nồng độ thực tế *dy* ở trong thiết bị trên động lực của quá trình chuyển khối ($y^*- y$). Tại một giá trị nồng độ lỏng *x* cho trước, nồng độ làm việc ở trong pha hơi sẽ là *y* (điểm có tọa độ (*x*, *y*) sẽ nằm trên đường làm việc) và nồng độ cân bằng pha sẽ là y^* (điểm có tọa độ (x, y^*) sẽ nằm trên đường cân bằng pha). Các đoạn thẳng đứng nằm giữa đường cân bằng pha và đường làm việc (hình 3.5) chính là động lực ($y^*- y$) tại các giá trị nồng độ của lỏng *x* tương ứng.

Khi sử dụng khái niệm đơn vị chuyển khối thì mức độ khó tách của hỗn hợp có thể được đặc trưng bằng số đơn vị chuyển khối N_{OG}. Chiều cao làm việc của thiết bị tách (thiết bị chuyển khối) có thể tính được khi biết số đơn vị chuyển khối N_{OG} theo công thức sau:

$$H = N_{OG}.h_{OG} \tag{3.8b}$$

Ở đây: h_{OG} – chiều cao của một đơn vị chuyển khối, *m*.

Như vậy, nếu số đơn vị chuyển khối N_{OG} quá lớn thì để tách hỗn hợp sẽ phải cần tháp rất cao. Vì vậy, ở góc độ thước đo mức độ khó tách, số đơn vị chuyển khối cũng tương tự với số bậc cân bằng (số đĩa lý thuyết).

Để xác định được số đơn vị chuyển khối cần phải tính được tích phân xác định (3.8a) hoặc bằng phương pháp đồ thị, hoặc bằng phương pháp số. Tích phân (3.8a) chỉ tính được bằng phương pháp giải tích trong một số ít trường hợp. Trường hợp cả đường làm việc và đường cân bằng pha đều là đường thẳng trên đồ thị $x - y$ là trường hợp quan trọng và cho trường hợp này King (1980) đã nhận được biểu thức sau đây cho số đơn vị chuyển khối:

$$N_{OG} = \frac{1}{1-1/J}.\ln\left[\left(1-\frac{1}{J}\right).Q+1\right] \tag{3.9}$$

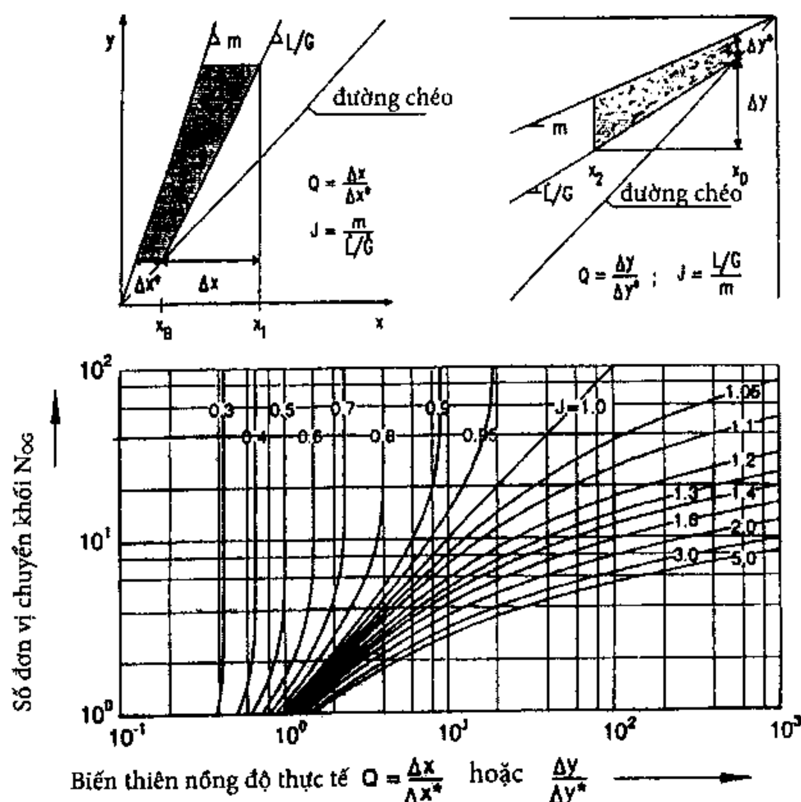
Ở đây J và Q là các đại lượng được xác định như trên hình 3.6 cho đoạn chưng và đoạn luyện của tháp chưng luyện.

Khi $J = 1$:

$$N_{OG} = Q \tag{3.10}$$

Phương trình (3.9) hoàn toàn tương tự như phương trình (3.2) dùng để xác định số bậc lý thuyết n.

Hình 3.6 thể hiện các đồ thị của phương trình (3.9) dùng để xác định số đơn vị chuyển khối N_{OG}.



Hình 3.6. Đồ thị dùng để xác định số đơn vị chuyển khối N_{OG} khi cả đường làm việc và đường cân bằng pha đều là đường thẳng

Các đường cong có tham số $J = m/(L/G)$

3.1.3. So sánh các khái niệm bậc cân bằng và đơn vị chuyển khối

Khái niệm bậc cân bằng (đĩa lý thuyết) thường được sử dụng để đặc trưng cho mức độ khó tách của hỗn hợp trong các tháp có sự tiếp xúc của các pha chuyển động ngược chiều tại từng bậc một: trong các tháp hiệu suất cao loại đĩa. Trong khi đó, khái niệm đơn vị chuyển khối lại được ưu tiên sử dụng khi trong các tháp có sự tiếp xúc liên tục giữa các pha: trong các tháp loại đệm. Tuy nhiên, trong thực tế khái niệm bậc cân bằng lại được đặc biệt ưu tiên sử dụng do xác định số bậc cân bằng trên đồ thị $x - y$ đơn giản hơn nhiều so với việc tính số đơn vị chuyển khối (tính tích phân 3.8a).

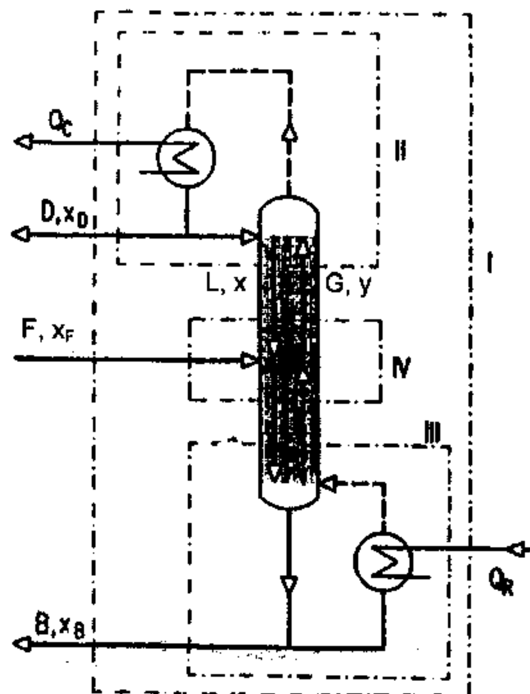
Trong một khoảng hẹp của nồng độ đường cân bằng pha và đường làm việc của tháp luôn có thể coi là đường thẳng. Khi đó, từ phương trình (3.2) và (3.9) có thể nhận được phương trình biểu diễn quan hệ giữa số đơn vị chuyển khối N_{OG} và số bậc cân bằng n sau đây:

$$N_{OG} = n.\frac{\ln(m/(L/G))}{m/(L/G)-1} \qquad (3.11)$$

Trong trường hợp khi cả đường cân bằng pha và đường làm việc đều là đường thẳng và song song với nhau (hệ số góc của chúng bằng nhau và $m/(L/G) \to 1$) thì từ phương trình (3.11) số đơn vị chuyển khối sẽ bằng số đĩa lý thuyết ($N_{OG} = n$). Điều kiện trên thường được thỏa mãn với độ chính xác cao cho các hỗn hợp khó tách (khi đó số đơn vị chuyển khối hoặc số bậc cân bằng sẽ rất lớn).

3.2. CHƯNG CẤT NHIỀU BẬC HỖN HỢP HAI CẤU TỬ

Chưng cất nhiều bậc liên tục (chưng luyện) hỗn hợp hai cấu tử được thực hiện trong các tháp chưng luyện (sơ đồ nguyên lý của tháp được thể hiện trên hình 3.7).



Hình 3.7. Sơ đồ nguyên lý của tháp chưng luyện liên tục dùng để tách hỗn hợp hai cấu tử

Hỗn hợp đầu gồm hai cấu tử có lưu lượng mol F được đưa vào vùng giữa tháp. Sản phẩm trên đỉnh chứa chủ yếu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a có lưu lượng mol D được lấy ra ở đỉnh tháp. Sản phẩm ở dưới đáy tháp chứa chủ yếu cấu tử có nhiệt độ sôi cao b có lưu lượng mol B được lấy ra ở đáy tháp. Một lượng nhất định hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy được đưa quay trở lại tháp để tạo ra dòng lỏng và dòng hơi chuyển động ngược chiều và tiếp xúc trực tiếp với nhau ở trong tháp. Đây là điều kiện tiên quyết để có thể tách được hỗn hợp đầu gồm hai cấu tử a và b thành các cấu tử a và b có độ tinh khiết cần thiết.

Đoạn tháp nằm ở phía trên đĩa tiếp liệu được gọi là đoạn luyện, còn đoạn tháp nằm ở phía dưới đĩa tiếp liệu được gọi là đoạn chưng (Một tháp chưng luyện đầy đủ bao gồm cả hai đoạn luyện và đoạn chưng. Tháp cũng có thể chỉ gồm một đoạn luyện hoặc đoạn chưng).

3.2.1. Tính chưng cất dựa vào các phương trình cân bằng vật chất

Để tính toán chưng luyện dựa vào các phương trình cân bằng vật chất cần phải chấp nhận giả thiết: lưu lượng dòng lỏng L và dòng hơi G đi trong từng đoạn luyện và đoạn chưng của tháp là các hằng số. Khi đó có thể viết được các phương trình cân bằng vật chất sau đây cho tháp chưng luyện:

– Phương trình cân bằng vật chất chung cho toàn tháp:

$$F = D + B \tag{3.12a}$$

– Phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử dễ bay hơi cho toàn tháp:

$$F.x_F = D.x_D + B.x_B \tag{3.12b}$$

Ở đây: x_F, x_D, x_B – nồng độ phần mol của cấu tử dễ bay hơi a trong hỗn hợp đầu, trong sản phẩm đỉnh và trong sản phẩm đáy.

Từ các phương trình (3.12a) và (3.12b) có thể viết được các phương trình:

$$\frac{D}{x_F - x_B} = \frac{F}{x_D - x_B} = \frac{B}{x_D - x_F} \tag{3.13a}$$

$$D = F.\frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \quad \text{và} \quad B = F.\frac{x_D - x_F}{x_D - x_B} \tag{3.13b}$$

Các phương trình trên thường dùng để xác định lượng sản phẩm đỉnh D và sản phẩm đáy B.

– Phương trình cân bằng vật chất chung cho đoạn luyện của tháp chưng luyện (hình 3.7):

$$G = L + D \tag{3.14a}$$

– Phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử dễ bay hơi cho đoạn luyện của tháp chưng luyện:

$$G.y = L.x + D.x_D \tag{3.14b}$$

Trong hai phương trình trên L là dòng mol của lỏng hồi lưu trở về tháp.

Từ hai phương trình trên rút ra được phương trình sau:

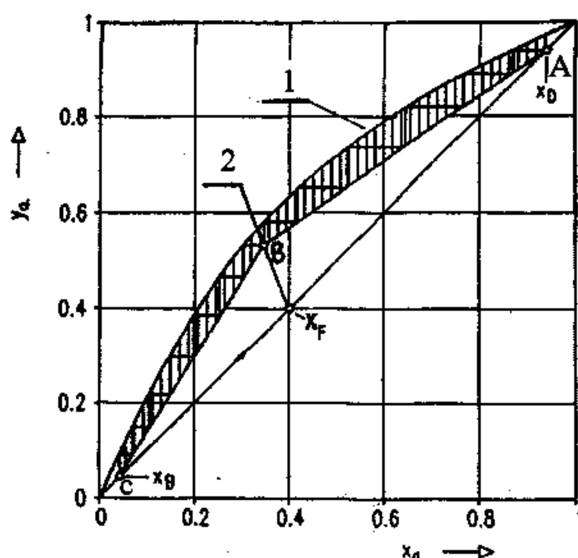
$$y = \frac{L}{G}x + \left(1 - \frac{L}{G}\right).x_D \tag{3.15}$$

Phương trình trên đúng cho mọi đĩa của tháp loại đĩa (hoặc đúng cho mọi tiết diện của tháp đệm) và nó cho biết quan hệ giữa nồng độ của lỏng x với nồng độ của hơi y tại đĩa bất kỳ (hoặc tại tiết diện bất kỳ) của đoạn luyện của tháp chưng luyện.

Khi tỷ số $L/G = const$, phương trình (3.15) sẽ là phương trình đường thẳng và được gọi là "*phương trình đường nồng độ làm việc*" của đoạn luyện. Trên đồ thị $y - x$, phương trình này sẽ được thể hiện bằng đường thẳng có góc nghiêng bằng L/G và cắt đường chéo $y = x$ tại điểm có hoành độ bằng x_D (hình 3.8).

Tỷ số dòng L/G được gọi là chỉ số hồi lưu nội tháp. Tuy nhiên, để tiện lợi, chỉ số hồi lưu ngoại tháp (chỉ số hồi lưu) thường được sử dụng hơn. Chỉ số hồi lưu ngoại tháp (chỉ số hồi lưu) R_L được định nghĩa như sau:

$$R_L \triangleq \frac{L}{D} \tag{3.16}$$



Hình 3.8. Đồ thị McCabe của hỗn hợp hai cấu tử a – b. Vùng gạch – gạch nằm giữa đường cân bằng pha và đường làm việc là vùng quyết định quá trình tách (vùng chưng cất)

Đường AB – đường làm việc (đường nồng độ làm việc) của đoạn luyện.

Đường BC – đường làm việc (đường nồng độ làm việc) của đoạn chưng.

1 – Đường cân bằng pha; 2 – Đường q.

Kết hợp các phương trình (3.15) và (3.16) sẽ được phương trình sau:

$$y = \frac{R_L}{R_L + 1}.x + \frac{1}{R_L + 1}.x_D \tag{3.17}$$

Các phương trình cân bằng vật chất cho đoạn chưng của tháp chưng luyện cũng được viết hoàn toàn tương tự:

$$y = \frac{L'}{G'}.x + \left(1 - \frac{L'}{G'}\right).x_B \tag{3.18}$$

Nếu ký hiệu chỉ số hơi ngoại (chỉ số hơi) $R_G = G'/B$ thì phương trình sẽ được viết ở dạng sau:

$$y = \frac{R_G + 1}{R_G}.x - \frac{1}{R_G}.x_B \tag{3.19a}$$

Phương trình trên xác định quan hệ giữa nồng độ lỏng x và nồng độ hơi y tại đĩa bất kỳ (nếu là tháp loại đĩa) hoặc tại tiết diện bất kỳ (nếu là tháp loại đệm) của đoạn chưng của tháp chưng luyện. Nếu như tỷ số dòng L'/G' được coi là không đổi thì phương trình trên là phương trình đường thẳng. Phương trình này được gọi là "*phương trình đường nồng độ làm việc*" của đoạn chưng và được biểu diễn bằng đường thẳng trên đồ thị $y - x$ (hình 3.8).

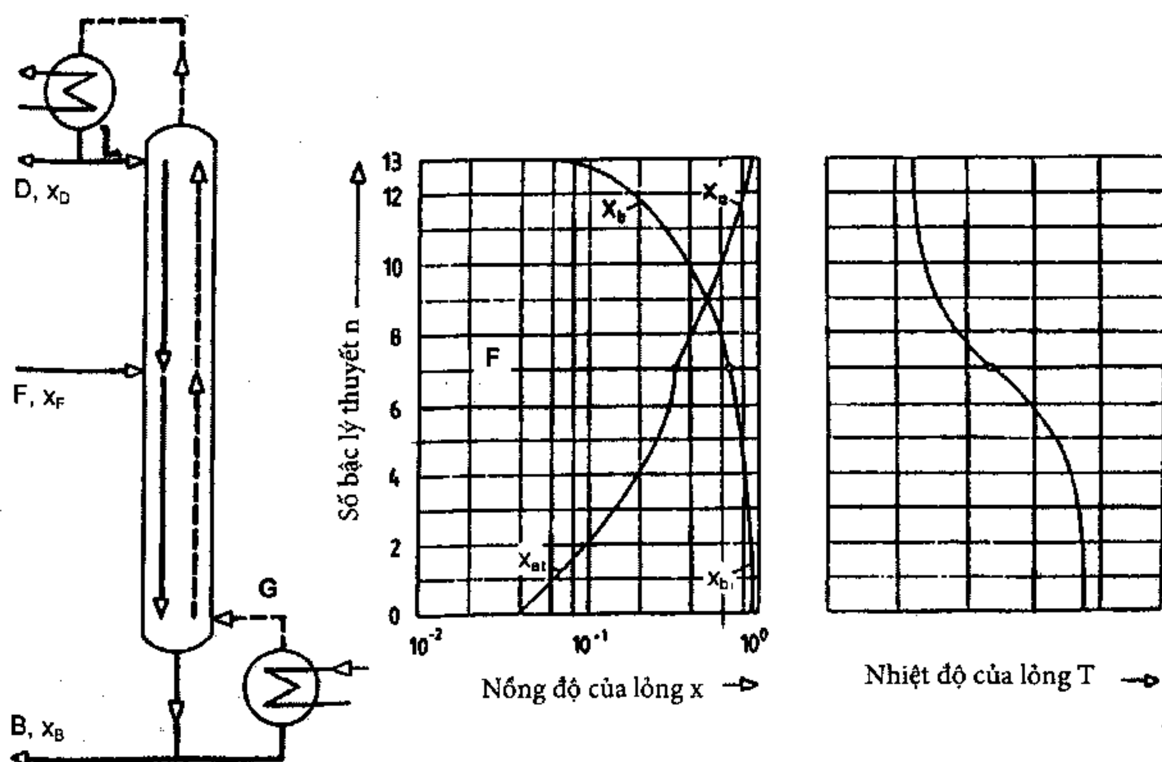
Kết hợp các phương trình cân bằng vật chất cho toàn tháp chưng luyện (3.12a) và (3.12b) với các phương trình (3.16) và (3.18) có thể nhận được phương trình đường nồng độ làm việc của đoạn chưng của tháp chưng luyện ở dạng sau:

$$y = \frac{R_L + F/D}{R_L + 1}.x + \frac{1 - F/D}{R_L + 1}.x_B \qquad (3.19b)$$

Hỗn hợp đầu F sẽ đi vào tháp tại điểm giao nhau của các đường làm việc của đoạn luyện và đoạn chưng của tháp chưng luyện (hình 3.8).

Hình 3.9 biểu diễn sự thay đổi nồng độ trong pha lỏng của cấu tử a (x_a) và của cấu tử b (x_b) ở bên trong tháp. Cấu tử a có nhiệt độ sôi thấp sẽ được làm giàu trong đoạn luyện và cấu tử b có nhiệt độ sôi cao sẽ làm giàu trong đoạn chưng. Hỗn hợp đầu F sẽ vào tháp tại điểm có nồng độ của lỏng ở bên trong tháp bằng nồng độ của hỗn hợp đầu.

Hình 3.9 cũng biểu diễn phân bố nhiệt độ điển hình của pha lỏng ở trong tháp chưng luyện.



Hình 3.9. Phân bố nồng độ trong pha lỏng và phân bố nhiệt độ của pha lỏng ở trong tháp chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử

Cân bằng vật chất và cân bằng enthalpy của đĩa tiếp liệu

Theo sơ đồ của đĩa tiếp liệu trên hình 3.10 có thể viết được các phương trình sau đây cho đĩa tiếp liệu:

– Cân bằng vật chất chung:

$$F + L + G' = L' + G \tag{3.20a}$$

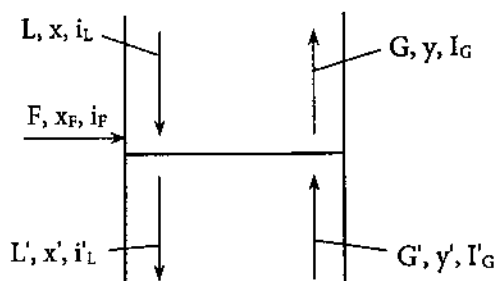
Ở đây: F – lưu lượng mol của hỗn hợp đầu;

G, L – lưu lượng mol của dòng lỏng và dòng hơi trong đoạn luyện;

G', L' – lưu lượng mol của dòng lỏng và dòng hơi trong đoạn chưng.

Từ phương trình trên rút ra được phương trình:

$$G - G' = F + (L - L') \tag{3.20b}$$



Hình 3.10. Sơ đồ đĩa tiếp liệu

– Cân bằng vật chất theo cấu tử dễ bay hơi:

$$F.x_F + L.x + G'.y' = L'.x' + G.y \tag{3.21a}$$

Do nồng độ của dòng lỏng và dòng hơi khi đi qua đĩa tiếp liệu thay đổi không nhiều nên có thể chấp nhận giả thiết $x \approx x'$, $y \approx y'$. Vì vậy, từ phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử dễ bay hơi có thể rút ra phương trình sau:

$$F.x_F + (L - L')x = (G - G')y \tag{3.21b}$$

Kết hợp phương trình trên với phương trình (3.20b) sẽ được phương trình:

$$F.x_F + (L - L')x = (F + (L - L'))y = F.y + (L - L')y \tag{3.21c}$$

Từ phương trình trên sẽ nhận được phương trình sau:

$$F(y - x_F) = (L' - L)(y - x) \tag{3.21d}$$

Phương trình trên có thể viết lại ở dạng sau:

$$\frac{L' - L}{F} = \frac{y - x_F}{y - x} \tag{3.21e}$$

– Cân bằng enthalpy (nhiệt lượng):

$$F.i_F + L.i_L + G'.I'_G = G.I_G + L'.i' \tag{3.22a}$$

Ở đây: i_F, i_L, i'_L – enthalpy của các dòng hỗn hợp đầu, dòng lỏng trong đoạn luyện và trong đoạn chưng;

I_G, I'_G – enthalpy của các dòng hơi trong đoạn luyện và trong đoạn chưng.

Do khi đi qua đĩa tiếp liệu enthalpy của dòng lỏng và dòng hơi thay đổi không nhiều nên có thể chấp nhận giả thiết $i_L \approx i'_L$ và $I_G \approx I'_G$. Khi đó, phương trình cân bằng enthalpy cho đĩa tiếp liệu có thể viết ở dạng:

$$\frac{L'-L}{F}=\frac{I_G-i_F}{I_G-i_L}\square q_F \qquad (3.22b)$$

Ở đây: đặt $q_F=\frac{I_G-i_F}{I_G-i_L}$ = enthalpy cần thiết để làm bay hơi 1 mol hỗn hợp đầu ($I_G - i_F$) chia cho ẩn nhiệt hóa hơi của 1 mol hỗn hợp đầu ($I_G - i_L$) và q_F được gọi là yếu tố Caloríc.

Kết hợp các phương trình (3.21e) và (3.22b) sẽ nhận được phương trình sau:

$$q_F=\frac{y-x_F}{y-x} \qquad (3.23a)$$

hoặc: $$y=\frac{q_F}{q_F-1}.x-\frac{x_F}{q_F-1} \qquad (3.23b)$$

Phương trình trên được gọi là "*phương trình đường q*". Phương trình này chính là quỹ tích của tất cả các giao điểm của hai đường làm việc của đoạn luyện và đoạn chưng của tháp chưng luyện. Nếu điều kiện nhiệt động của hỗn hợp đầu (yếu tố Caloríc q_F) và nồng độ của hỗn hợp đầu x_F đã biết thì vị trí của đường q trên đồ thị $x - y$ sẽ được xác định.

Dựng đường q trên đồ thị x – y. Khi yếu tố Caloríc q_F = const, phương trình đường q có dạng đường thẳng, vì vậy, đường q có thể dựng theo hai cách sau:

– Tính hệ số góc $q_F/(q_F-1)$ và chọn tọa độ của một điểm thuận lợi. Khi $y = x$, theo phương trình đường q: $x = x_F$ vậy điểm này sẽ nằm trên đường chéo của hình vuông trên đồ thị $x - y$ và có hoành độ bằng x_F.

– Dựng được đường q khi biết được tọa độ hai điểm thuộc đường q:

Khi $y = x$ tìm được $x = x_F$ và điểm này có tung độ bằng hoành độ và bằng x_F (điểm này nằm trên đường chéo hình vuông của đồ thị $x - y$).

Khi $y = 0$ thì $x = x_F/q_F$: đường q cắt trục hoành tại điểm có hoành độ bằng x_F/p_F.

Các trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu: Hỗn hợp đầu có thể đi vào tháp ở một trong các trạng thái nhiệt động sau.

1- Hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng và có nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ sôi của lỏng $(t_F < t_{FS})$. Ở trường hợp này, do enthalpy $i_F < i_L$ nên $q_F=(I_G-i_F)/(I_G-i_L)>1$;

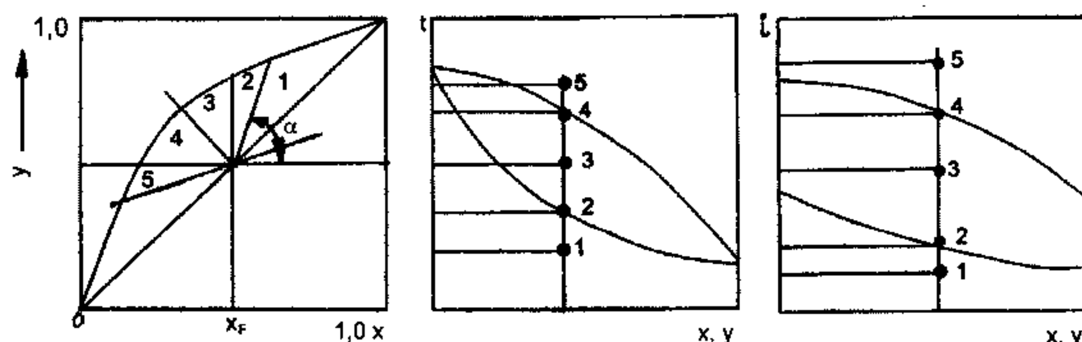
2 – Hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng và có nhiệt độ bằng nhiệt độ sôi của hỗn hợp đầu $(t_F = t_{FS})$. Trong trường hợp này vì $i_F = i_L$ nên $q_F = 1$. Đây là một trong các trường hợp thường gặp trong thực tế.

3 – Hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng hỗn hợp lỏng – hơi và có nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ của hơi bão hòa $t_{FS} < t_F < t_G$. Trong trường hợp này, do $i_L < i_F < I_G$ nên $0 < q_F < 1$. Trong trường hợp này, yếu tố Caloric q_F bằng chính phần lỏng F_L/F có trong hỗn hợp lỏng – hơi $(F = F_L + F_G)$.

4 – Hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái hơi bão hòa và có nhiệt độ bằng nhiệt độ hơi bão hòa $t_F = t_G$. Trong trường hợp này, do $i_F = I_G$ nên $q_F = 0$.

5 – Hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái hơi quá nhiệt và $t_F > t_G$ của hơi bão hòa. Trong trường hợp này, do $i_F > I_G$ nên $q_F < 0$.

Vị trí của đường q tương ứng với các trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu ở trên được thể hiện trên hình (3.11).



Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu và đồ thị của các đường q tương ứng

Lưu lượng các dòng lỏng L, L' và các dòng hơi G, G' đi trong đoạn luyện và đoạn chưng của tháp chưng luyện khi thay đổi trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu.

Để xác định các lưu lượng lỏng L, L' và các lưu lượng hơi G, G' có thể dựa vào các phương trình (3.20b) và (3.22b):

$$\frac{L'-L}{F} = q_F \Rightarrow L' = L + q_F.F \tag{3.24}$$

$$q_F = \frac{L'-L}{F} = 1 + \frac{G'-G}{F} \Rightarrow \frac{G'-G}{F} = (q_F - 1) \tag{3.25}$$

Sự phụ thuộc của lưu lượng các dòng lỏng và các dòng hơi đi trong tháp chưng luyện vào trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu xem trong bảng 3.1.

Bảng 3.1. Sự phụ thuộc của lưu lượng các dòng lỏng và các dòng hơi trong tháp chưng luyện vào yếu tố Caloric q_F

Trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu	q_F	*Lưu lượng dòng lỏng L, L'*	*Lưu lượng dòng hơi G, G'*	*Hệ số góc của phương trình đường q*
Lỏng, $(t_F < t_{FS})$	$q_F > 1$	$L' > L + F$	$G' > G$	$q_F/(q_F - 1) > 1$
Lỏng sôi $t_F = t_{FS}$	$q_F = 1$	$L' = L + F$	$G' = G$	$q_F/(q_F - 1) \to \infty$
Hỗn hợp lỏng – hơi, $t_{FS} < t_F < t_G$	$0 < q_F < 1$	$L < L' < L + F$	$G' < G < G' + F$	$q_F/(q_F - 1) < 0$
Hơi bão hòa $t_F = t_G$	$q_F = 0$	$L' = L$	$G = G' + F$	$q_F/(q_F - 1) = 0$
Hơi quá nhiệt	$q_F < 0$	$L' < L$	$G > G' + F$	$0 < q_F/(q_F - 1) < 1$

Nếu hỗn hợp đầu vào trong tháp ở trạng thái hỗn hợp lỏng – hơi thì yếu tố caloric q_F chính là phần lỏng có trong hỗn hợp lỏng – hơi.

Do đường q (hay còn gọi là đường hỗn hợp đầu) là quỹ tích giao điểm của đường làm việc của đoạn luyện và đoạn chưng, nên nếu biết trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu, nồng độ của sản phẩm đỉnh x_D và nồng độ sản phẩm đáy x_B và biết một trong hai đường làm việc của tháp thì vị trí của đường làm việc thứ hai cũng sẽ được xác định. Điều này còn có ý nghĩa là sẽ tồn tại quan hệ giữa chỉ số hồi lưu R_L và chỉ số hơi R_G.

Từ định nghĩa của R_L, R_G và q_F rút ra được (xem ví dụ 3.1):

$$R_G = \frac{D/F(R_L+1)-(1-q_F)}{1-D/F} \tag{3.26}$$

Cho hai trường hợp quan trọng: khi hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng sôi ($q_F = 1$) và ở trạng thái hơi bão hòa ($q_F = 0$), phương trình trên sẽ được đơn giản hóa và có dạng:

Khi $q_F = 1$:

$$R_G = \frac{D/F(R_L+1)}{1-D/F} \tag{3.27a}$$

Khi $q_F = 0$:

$$R_G = \frac{D/F(R_L+1)-1}{1-D/F} \tag{3.27b}$$

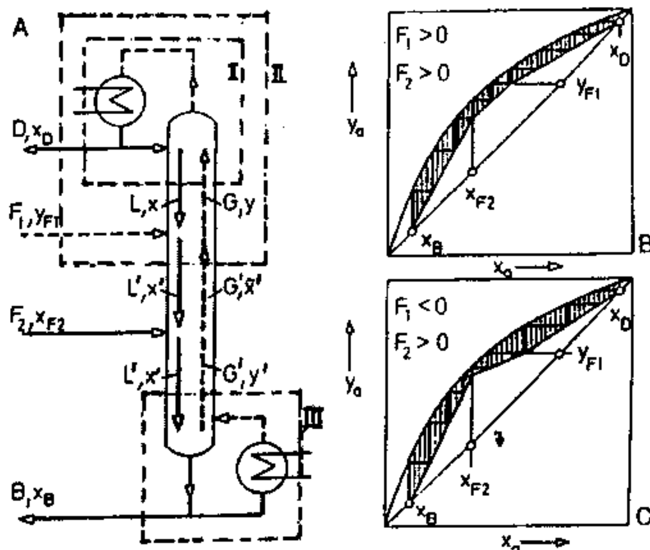
Ở đây tỷ số D/F chính là lượng sản phẩm đỉnh tính theo một đơn vị hỗn hợp đầu và được xác định từ cân bằng vật chất của tháp:

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \tag{3.28a}$$

Tháp chưng luyện có nhiều dòng vào

Tính tháp chưng luyện có nhiều dòng vào và có lấy các sản phẩm trung gian cũng được tiến hành theo cách tương tự (hình 3.12).

Đường làm việc của tháp sẽ có điểm gãy tại mỗi điểm vào của hỗn hợp và tại mỗi điểm lấy hỗn hợp ra. Trên hình (3.12B) thể hiện đường đi của đường làm việc khi hỗn hợp F_1 được đưa vào tháp ở trạng thái hơi ($F_1 > 0$), còn trên hình (3.12C) biểu diễn đường làm việc của tháp khi hỗn hơi F_1 được lấy ra khỏi tháp ($F_1 < 0$).

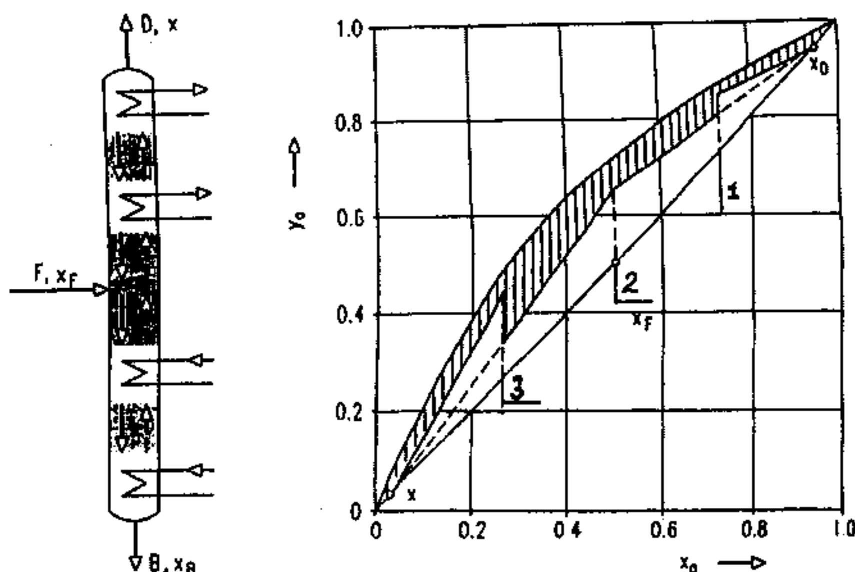


Hình 3.12. Tháp chưng luyện và đồ thị Mc Cabe cho tháp có nhiều dòng vào và có lấy các hỗn hợp trung gian.

A – Sơ đồ nguyên lý; B – Đồ thị McCabe khi tháp có hai dòng vào;
C – Đồ thị McCabe cho tháp có một dòng vào và một dòng ra trung gian.

Tháp chưng luyện có lắp thiết bị đun bốc hơi trung gian và (hoặc) thiết bị ngưng tụ trung gian

Trong một số trường hợp, tháp chưng luyện được lắp đặt thêm các thiết bị đun bay hơi trung gian và (hoặc) các thiết bị ngưng tụ trung gian. Việc cấp nhiệt trung gian và lấy đi nhiệt trung gian sẽ làm thay đổi lưu lượng các dòng hơi và dòng lỏng đi trong tháp. Khi đó tỷ số dòng L/G sẽ thay đổi và trên đường làm việc sẽ có các điểm gãy. Tùy thuộc vào lượng nhiệt lấy đi hoặc cung cấp thêm mà vị trí của đường làm việc sẽ bị dịch chuyển nhiều hay ít. Như trên hình 3.13, đường làm việc sẽ tiến về phía đường cân bằng pha khi sử dụng thiết bị đun bay hơi và thiết bị ngưng tụ trung gian. Động lực của quá trình chuyển khối khi đó sẽ bị giảm xuống nhưng mất mát exergy cũng sẽ được giảm xuống.



Hình 3.13. Đồ thị McCabe – Thiele cho tháp chưng luyện có lắp đặt thiết bị ngưng tụ và bay hơi trung gian

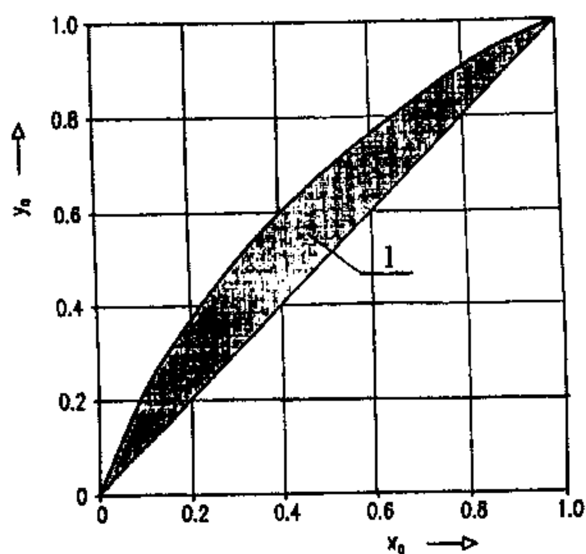
1 – Thiết bị ngưng tụ trung gian; 2 – Dòng hỗn hợp đầu; 3 – Thiết bị đun bay hơi trung gian.

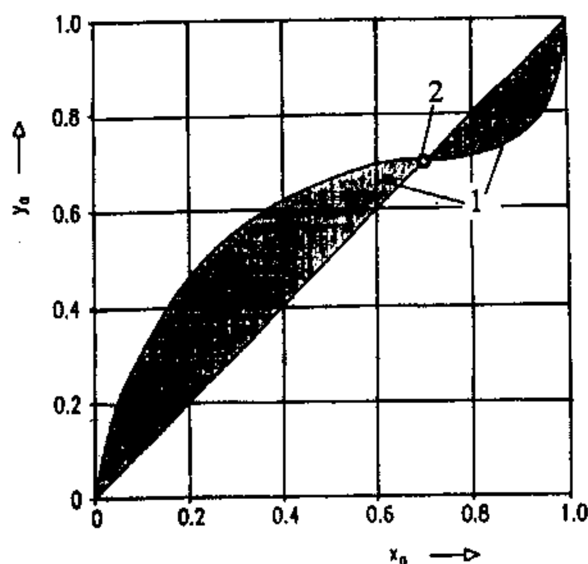
Nếu vị trí của đường làm việc và đường cân bằng pha trên đồ thị $y - x$ đã được xác định thì mức độ khó tách hỗn hợp sẽ được thể hiện qua số bậc cân bằng (đĩa lý thuyết) n hoặc số đơn vị chuyển khối N_{OG}. Quá trình tách hỗn hợp chỉ có thể thực hiện được khi đường làm việc không tiếp xúc cũng như không cắt đường cân bằng pha. Khi khoảng cách giữa đường làm việc và đường cân bằng pha càng nhỏ thì hỗn hợp càng khó tách (khi đó số bậc cân bằng n hoặc số đơn vị chuyển khối N_{OG} sẽ càng lớn).

Các đường làm việc của tháp chưng luyện chỉ có thể nằm trong vùng giữa đường cân bằng pha và đường chéo của đồ thị $y - x$ (vùng chưng cất) (hình 3.14).

Các điểm kết thúc của đường làm việc của tháp chưng luyện đều nằm trên đường chéo của đồ thị $x - y$ vì dòng hồi lưu L và dòng hơi G đều được tạo thành do ngưng tụ một phần sản phẩm đỉnh và bay hơi một phần sản phẩm đáy. Cách tạo pha thứ hai như trên là điều kiện cần thiết đối với quá trình ngược chiều và cũng còn do dòng hồi lưu L và dòng hơi G đều phải có giới hạn nhất định. Như vậy, hệ số góc của đường cân bằng pha trong đoạn luyện phải luôn luôn bằng hoặc nhỏ hơn 1, còn trong đoạn chưng hệ số này ≥ 1.

Chuyển khối giữa các pha chỉ có thể xảy ra khi đường làm việc và đường cân bằng pha không trùng nhau vì chỉ khi đó động lực của quá trình $y^* - y \neq 0$. Như vậy, các điểm đẳng phí sẽ là một rào cản đối với quá trình chưng luyện vì tại điểm này động lực của quá trình $y^* - y = 0$.





Hình 3.14. Vùng chưng cất của hỗn hợp hai cấu tử

A – Hỗn hợp hai cấu tử không tạo hỗn hợp đẳng phí

B – Hỗn hợp hai cấu tử có điểm đẳng phí

1– Vùng chưng cất; 2 – Điểm đẳng phí;

Ví dụ 3.1. Thiết lập quan hệ giữa chỉ số hồi lưu R_L và chỉ số hơi R_G cho trường hợp lưu lượng mol của các dòng pha trong tháp là hằng số.

Bài giải:

1 – Theo định nghĩa chỉ số hồi lưu: $R_L = L/D \rightarrow L = R_L.D$.

2 – Theo định nghĩa chỉ số hơi: $R_G = G'/B$ với G' – lưu lượng dòng hơi ở dưới đáy tháp.

3 – Từ (1) và (2) rút ra: $\frac{R_G}{R_L}=\frac{G'/B}{L/D}=\frac{D}{B}.\frac{G'}{L}$

4 – Dòng hơi ở trên đỉnh tháp sẽ được tăng cường do phần hơi theo hỗn hợp đầu vào tháp F_G: $G=G'+F_G \to G'=G-F_G$ với $F_G=f(q_F)$.

5 – Theo định nghĩa yếu tố Caloric $q_F=\frac{F_L}{F}=\frac{(1-F_G)}{F}\to F_G=(1-q_F).F$

6 – Kết hợp các phương trình từ mục (1) đến mục (5) rút ra:

$$\frac{R_G}{R_L}=\frac{D}{B}.\frac{G'}{L}=\frac{D}{B}.\frac{(G-F_G)}{L}=\frac{D}{B}.\frac{G-(1-q_F)F}{D.R_L}$$

7 – Sau khi giản ước R_L trong công thức trên rút ra:

$$R_G=\frac{D}{B}.\frac{G-(1-q_F)F}{D}=\frac{D}{B}\left(\frac{G}{D}-(1-q_F)\frac{F}{D}\right)$$

8 – Do $G=L+D=R_L.D+D=D(R_L+1)$ nên:

$$R_G=\frac{D/F}{B/F}\left((R_L+1)-(1-q_F)\frac{1}{D/F}\right)$$

Vì $\frac{B}{F}=1-\frac{D}{F}$ nên rút ra:

$$R_G=\frac{D/F(R_L+1)-(1-q_F)}{1-D/F} \qquad (3.28b)$$

Phương trình trên có ý nghĩa rất quan trọng cho việc phát triển hệ thống điều khiển tháp chưng luyện.

3.2.2. Chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử ở chế độ hồi lưu hoàn toàn ($R_L \to \infty$)

Khi các dòng lỏng L và dòng hơi G đi trong tháp lớn hơn nhiều so với các dòng hỗn hợp đầu F, dòng sản phẩm đỉnh D và dòng sản phẩm đáy B thì tỷ số L/G trong tháp chưng luyện sẽ tiến tới 1 và khi đó, chỉ số hồi lưu $R_L=L/D$ và chỉ số hơi $R_G=G/B$ sẽ tiến đến vô cùng:

$R_L\to\infty$ và $R_G\to\infty$

Ở chế độ đặc biệt này (chế độ hồi lưu hoàn toàn), năng lượng cần cho quá trình tách hỗn hợp là rất lớn, nhưng khi đó số bậc cân bằng n (hoặc số đơn vị chuyển khối N_{OG} cần cho quá trình tách sẽ là nhỏ nhất). Đường làm việc của tháp chưng luyện trong trường hợp này sẽ trùng với đường chéo của đồ thị McCabe $y=x$ (Do hệ số góc của đường làm việc của đoạn luyện của tháp bằng $\lim_{R_L\to\infty}\left(R_L/(R_L+1)\right)=1$) (Hình 3.15).

Số bậc cân bằng n sẽ được xác định bằng cách dựng tuần tự các bậc cân bằng giữa đường làm việc $y = x$ và đường cân bằng pha.

Trong trường hợp hệ hai cấu tử lý tưởng và hệ số bay hơi tương đối α là hằng số thì cho chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử ở chế độ hồi lưu hoàn toàn có thể áp dụng công thức (1.67):

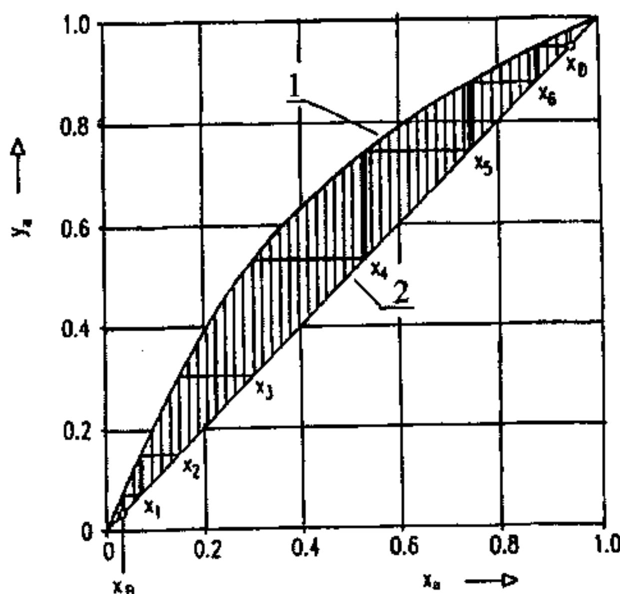
$$x_D = \frac{\alpha^n . x_B}{1 + (\alpha^n - 1).x_B}$$

Ở đây n là số bậc cân bằng và ở chế độ hồi lưu hoàn toàn $n = n_{min}$. Phương trình trên (phương trình Fenske) có thể viết lại ở dạng:

$$n_{min} = \frac{1}{\ln\alpha}.\ln\left[\frac{x_D}{x_B}.\frac{(1-x_B)}{(1-x_D)}\right] \quad (3.29)$$

Tương tự, trong trường hợp này số đơn vị chuyển khối cũng sẽ nhỏ nhất:

$$N_{OG\,min} = \frac{\alpha}{\alpha - 1}\ln\left[\frac{x_D}{x_B}.\frac{1-x_B}{1-x_D}\right] \quad (3.30)$$



Hình 3.15. Đồ thị McCabe của hỗn hợp hai cấu tử ở chế độ hồi lưu hoàn toàn
1 – Đường cân bằng pha; 2 – Đường làm việc

3.2.3. Chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử ở chế độ hồi lưu nhỏ nhất R_{Lmin}

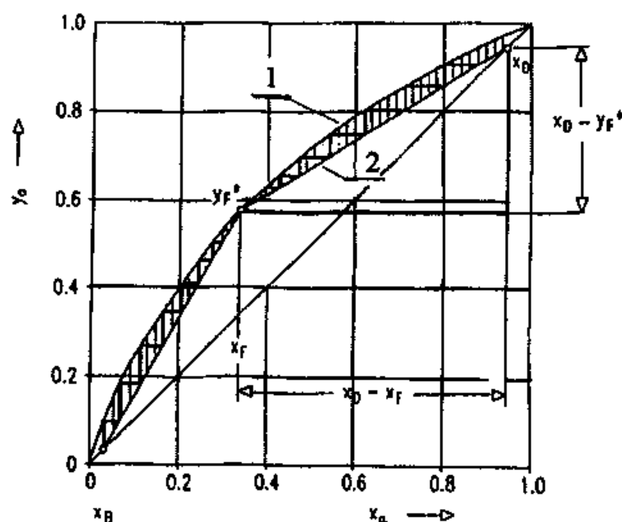
Quá trình làm việc của tháp với các dòng lỏng và dòng hơi nhỏ nhất (ứng với chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{L\,min}$) có tầm quan trọng đáng kể trong thực tế vì tách hỗn hợp ở chế độ này năng lượng tiêu tốn nhỏ nhất. Trên đồ thị McCabe tháp chưng luyện ở chế độ hồi lưu nhỏ nhất $R_{L\,min}$ hai đường làm việc của đoạn chưng và đoạn luyện cắt nhau tại điểm nằm trên đường cân bằng pha. Điểm này được gọi là "*điểm thắt*". Để đạt được trạng thái này tháp phải có số bậc cân bằng n hoặc số đơn vị chuyển khối N_{OG} tiến tới vô cùng ($n \to \infty$ hoặc $N_{OG} \to \infty$).

Hình 3.16 biểu diễn đường làm việc của tháp chưng luyện ở chế độ hồi lưu nhỏ nhất $R_{L\,min}$ và chỉ số hơi nhỏ nhất $R_{G\,min}$. Nếu lưu lượng dòng lỏng và dòng hơi trong các đoạn của tháp là hằng số thì các đường làm việc sẽ là đường thẳng. Hệ số góc của đường làm việc của đoạn luyện theo cấu tử dễ bay hơi a sẽ bằng:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{x_D - y_F^*}{x_D - x_F^*} \tag{3.31}$$

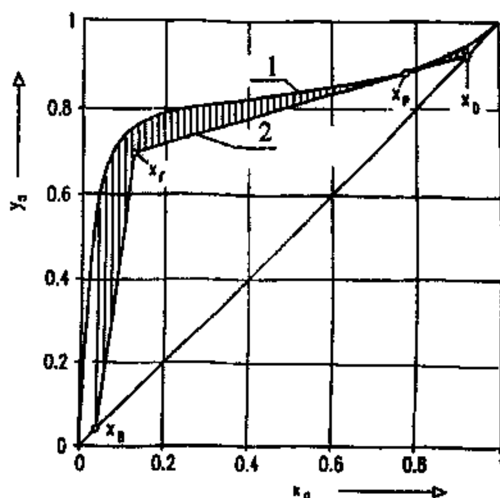
Do $\dfrac{L}{G} = \dfrac{R_L}{(R_L + 1)}$ nên chỉ số hồi lưu nhỏ nhất:

$$R_{min} = \frac{x_D - y_F^*}{y_F^* - x_F^*} \tag{3.32}$$



Hình 3.16. Đồ thị y – x (đồ thị McCabe) của hỗn hợp hai cấu tử ở chế độ chỉ số hồi lưu nhỏ nhất R_{Lmin} và chỉ số hơi nhỏ nhất R_{Gmin}

1 – Đường cân bằng pha; 2 – Đường làm việc



Hình 3.17. Đồ thị y – x (đồ thị McCabe) của hỗn hợp hai cấu tử ở chế độ chỉ số hơi nhỏ nhất R_{Gmin}. Hệ này có hoành độ của điểm tiếp tuyến (điểm thắt) $x_p \neq x_F$.

1 – Đường cân bằng pha; 2 – Đường làm việc

Nồng độ x_F^* và y_F^* chính là tọa độ của điểm nằm trên đường cân bằng pha. Phương trình trên áp dụng được cho tất cả các hệ có "điểm thắt" nằm tại điểm tiếp liệu (hình 3.16). Đối với một số hệ, đặc biệt là các hệ có điểm đẳng phí, "điểm thắt" kiểu tiếp tuyến có thể xuất hiện (hình 3.17) và khi đó nồng độ x_P của điểm thắt sẽ khác nồng độ x_F của hỗn hợp đầu.

Kết hợp phương trình cân bằng pha của hệ hai cấu tử lý tưởng:

$$y_a^* = \frac{\alpha . x_a}{1+(\alpha-1)x_a}$$

với phương trình (3.32) rút ra được:

$$R_{L\min} = \frac{1}{\alpha-1}\left(\frac{x_D}{x_F^*} - \alpha\frac{1-x_D}{1-x_F^*}\right) \quad (3.33)$$

Nếu hỗn hợp đỉnh chỉ chứa cấu tử a tinh khiết ($x_D = 1$), thì phương trình (3.33) sẽ có dạng:

$$R_{L\min} = \frac{1}{(\alpha-1).x_F^*} \quad (3.34)$$

Giá trị x_F^* có thể tìm từ giao điểm của đường hỗn hợp đầu (đường q) với đường cân bằng pha. Đối với các hỗn hợp lý tưởng, kết hợp hai phương trình trên sẽ được phương trình bậc hai với nghiệm sau:

$$x_F^* = -\frac{B}{2} + \sqrt{\frac{B^2}{4} - C} \quad (3.35)$$

Ở đây: $B = \frac{1}{q_F}\left(\frac{\alpha}{\alpha-1} - q_F - x_F\right)$;

$$C = \frac{x_F}{q_F(\alpha-1)};$$

x_F – phần mol của cấu tử a trong hỗn hợp đầu ở dạng lỏng – hơi;

q_F – yếu tố caloric đặc trưng cho trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu.

Nếu hỗn hợp đầu ở trạng thái lỏng sôi có nồng độ x_F thì:

$$x_F^* = x_F \quad (3.36)$$

Nếu hỗn hợp đầu ở trạng thái hơi bão hòa có nồng độ y_F thì:

$$x_F^* = \frac{y_F.\alpha^{-1}}{1+(\alpha^{-1}-1).y_F} \quad (3.37)$$

Tương tự có thể đưa ra các phương trình cho chỉ số hơi nhỏ nhất $R_{G\min}$. Hệ số góc của đường làm việc của đoạn chưng có thể xác định được dựa vào hình 3.16:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{max} = \frac{y_F^* - x_B}{x_F^* - x_B} \quad (3.38)$$

Từ phương trình $L/G = (R_G+1)/R_G$ rút ra được chỉ số hơi nhỏ nhất:

$$R_{G\min} = \frac{x_F^* - x_B}{y_F^* - x_F^*} \quad (3.39)$$

Quan hệ giữa x_F^* và y_F^* sẽ dễ dàng được thiết lập cho hệ dung dịch lý tưởng và khi đó phương trình (3.39) sẽ có thể đưa về dạng:

$$R_{G\min} = \left[\frac{1}{1 - x_B / x_F^*} \left(\frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1).x_F^*} - 1 \right) \right]^{-1} \qquad (3.40)$$

Trong trường hợp đặc biệt, khi hỗn hợp đáy chỉ chứa cấu tử *b* tinh khiết (x_B =0), phương trình trên sẽ có dạng:

$$R_{G\min} = \left[\frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1).x_F^*} - 1 \right]^{-1} \qquad (3.41)$$

Trong trường hợp tổng quát, nồng độ x_F^* được xác định từ nồng độ x_F và trạng thái nhiệt động q_F của hỗn hợp đầu (công thức 3.35).

Hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng sôi ($t_F = t_{FS}$, $q_F = 1$) và ở trạng thái hơi bão hòa ($t_F = t_G, q_F = 0$) là các trường hợp rất quan trọng. Trong trường hợp nếu hỗn hợp đầu ở trạng thái lỏng sôi ($q_F = 1$) thì chỉ số hơi nhỏ nhất $R_{G\min}$ có thể xác định theo công thức (3.27a):

$$R_{G\min} = \frac{D/F\,(R_{L\min} + 1)}{1 - D/F}$$

Và nếu hỗn hợp đầu ở trạng thái hơi bão hòa ($q_F = 0$), chỉ số hơi nhỏ nhất $R_{G\min}$ có thể xác định theo công thức (3.27b):

$$R_{G\min} = \frac{D/F\,(R_{L\min} + 1) - 1}{1 - D/F}$$

Tháp tách hỗn hợp ở chế độ hồi lưu nhỏ nhất $R_{L\min}$ có số bậc cân bằng (đĩa lý thuyết) bằng vô cùng ($n \to \infty$) hoặc số đơn vị chuyển khối ($N_{OG} \to \infty$). Tuy nhiên, nếu chỉ cần tăng nhẹ chỉ số hồi lưu lên 5 đến 10% thì quá trình tách đã có ý nghĩa kinh tế. Chính vì vậy, các quy luật và các trường hợp được trình bày trong phần này rất gần với quá trình chưng luyện thực tế và có tầm quan trọng mang ý nghĩa trực tiếp và thực tế.

3.2.4. Lượng nhiệt tiêu tốn cho quá trình chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử

Trong tháp chưng luyện một lượng nhiệt Q_R được cấp tại thiết bị đun bay hơi đáy tháp và một lượng nhiệt Q_C được lấy đi tại thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp. Các lượng nhiệt Q_R và Q_C được tính theo công thức sau:

$$Q_R = r.G' \text{ và } Q_C = -r.G \qquad (3.42)$$

Ở đây: G' – lưu lượng dòng hơi tại đáy tháp;

G – lưu lượng dòng hơi ở trên đỉnh tháp;

r – ẩn nhiệt hoá hơi của hỗn hợp.

Dưới đây, giả thiết ẩn nhiệt hóa hơi mol của các cấu tử xấp xỉ bằng nhau. Để tính quá trình chưng luyện cần phải thiết lập được quan hệ giữa các đại lượng Q_R và Q_C và quan hệ này sẽ rất quan trọng. Lượng nhiệt Q_C cần cấp ở thiết bị đun bay hơi đáy tháp sẽ được biểu diễn qua chỉ số hơi $R_G = G'/B$, còn lượng nhiệt lấy đi tại thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp sẽ được biểu diễn qua chỉ số hồi lưu $R_L = L/D$:

$$Q_R = r.R_G.B \quad \text{và} \quad Q_C = -r.(R_L+1).D \tag{3.43}$$

Số hạng $G = D(R_L+1)$ chính là lượng hơi ra khỏi tháp và đi vào thiết bị ngưng tụ. Lưu lượng dòng sản phẩm đỉnh D và dòng sản phẩm đáy B sẽ được biểu diễn qua dòng hỗn hợp đầu F (phương trình 3.13a):

$$D = F\frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \quad \text{và} \quad B = F\frac{x_D - x_F}{x_D - x_B}$$

Khi đó nhiệt lượng Q_C và Q_R sẽ được xác định theo công thức:

$$\frac{Q_R}{F.r} = R_G.\frac{x_D - x_F}{x_D - x_B} \quad \text{và} \quad \frac{Q_C}{F.r} = -(R_L+1)\frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \tag{3.44}$$

Như vậy lượng nhiệt Q_R sẽ tỷ lệ thuận với chỉ số hơi R_G, còn lượng nhiệt Q_C sẽ tỷ lệ thuận với chỉ số hồi lưu R_L. Do các đại lượng R_G và R_L không thể nhỏ hơn $R_{G\,min}$ và $R_{L\,min}$ nên lượng nhiệt $Q_{R\,min}$ và $Q_{L\,min}$ sẽ được tính như sau:

$$\frac{Q_{R\min}}{F.r} = R_{G\min}.\frac{x_D - x_F}{x_D - x_B} \quad \text{và} \quad \frac{Q_{C\min}}{F.r} = -(R_{L\min}+1)\frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \tag{3.45}$$

Nếu quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử nhận được các cấu tử a và b tinh khiết ($x_{Da} = 1$ và $x_{Ba} = 0$) thì kết hợp phương trình (3.45) với các phương trình (3.34) cho $R_{L\,min}$ và phương trình (3.41) cho $R_{G\,min}$ sẽ được các phương trình sau:

$$\frac{Q_{R\min}}{F.r} = \frac{1}{\alpha-1}\left[1+\alpha\frac{x_F^*}{1-x_F^*}\right](1-x_F) \quad \text{và} \quad \frac{Q_{C\min}}{F.r} = -x_F\left[1+\frac{1}{(\alpha-1)x_F^*}\right] \tag{3.46}$$

Ở đây, nồng độ x_F^* có thể xác định theo phương trình (3.35) khi biết nồng độ x_F và trạng thái nhiệt động q_F của hỗn hợp đầu.

Trong trường hợp đặc biệt, khi hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng sôi ($x_F^* = x_F$) phương trình trên sẽ có dạng:

$$\frac{Q_{R\min}}{F.r} = \frac{1}{\alpha-1} + x_F \quad \text{và} \quad \frac{Q_{C\min}}{F.r} = -\left[\frac{1}{(\alpha-1)} + x_F\right] \tag{3.47}$$

Như vậy, lượng nhiệt cần cho quá trình sẽ bao gồm hai phần: phần thứ nhất được đặc trưng bằng số hạng $1/(\alpha-1)$ dùng để duy trì sự chuyển động ngược chiều của các dòng pha trong tháp. Số hạng này không phụ thuộc vào nồng độ hỗn hợp đầu. Số hạng thứ hai x_F sẽ trực tiếp tỷ lệ thuận với nồng độ hỗn hợp đầu. Đây chính là lượng nhiệt cần thiết để làm bay hơi tạo lượng sản phẩm đỉnh. Lượng nhiệt này cũng chính là lượng nhiệt cần thiết cho quá trình chưng cất một bậc.

Nếu hệ số bay hơi tương đối α nhỏ (khi đó đại lượng $1/(\alpha-1)$ sẽ lớn) thì lượng nhiệt cần cấp cho quá trình hầu như không phụ thuộc vào nồng độ x_F của hỗn hợp đầu. Đây là yếu tố rất quan trọng cần phải được chú ý tới khi thiết kế các quá trình chưng cất.

Khi hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng hơi bão hòa có nồng độ y_F, thì phương trình (3.46) có dạng:

$$\frac{Q_{R\min}}{F.r}=\frac{1}{\alpha-1} \quad \text{và} \quad \frac{Q_{C\min}}{F.r}=\frac{1}{\alpha-1}+1 \tag{3.48}$$

Trong trường hợp này, cả hai dòng nhiệt $Q_{R\min}$ và $Q_{C\min}$ đều không phụ thuộc vào nồng độ của hỗn hợp đầu. Các phương trình trên cũng cho thấy nếu hỗn hợp đỉnh được lấy ra ở dạng lỏng thì nhiệt lượng $Q_{C\min}$ cần lấy đi ở đỉnh tháp sẽ lớn hơn lượng nhiệt $Q_{R\min}$ được cấp ở đáy tháp.

Trong trường hợp tổng quát, hoặc lượng nhiệt Q_R được cấp ở đáy tháp, hoặc lượng nhiệt Q_C được lấy đi tại thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp sẽ được tính theo các công thức ở trên và lượng nhiệt còn lại sẽ được xác định dựa vào cân bằng enthalpy (cân bằng nhiệt) của tháp. Cân bằng enthalpy sẽ được thiết lập đặc biệt dễ dàng nếu sử dụng giản đồ enthalpy – nồng độ.

Nếu như hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng lỏng sôi, hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy tháp cũng lấy ra ở dạng lỏng sôi thì phương trình sau sẽ đương nhiên được thỏa mãn:

$$Q_R=-Q_C \tag{3.49}$$

Phương trình trên sẽ được thỏa mãn đầy đủ nếu ẩn nhiệt hóa hơi của cấu tử *a* và *b* bằng nhau ($r_a=r_b$).

3.3. CHƯNG CẤT NHIỀU BẬC HỖN HỢP BA CẤU TỬ

Hỗn hợp lỏng hai cấu tử là trường hợp đặc biệt và ít gặp trong thực tế. Nhìn chung, các hỗn hợp thường gồm nhiều cấu tử và các hỗn hợp nhiều cấu tử thường tạo thành các hỗn hợp đẳng phí. Trong trường hợp hỗn hợp gồm ba cấu tử *a, b* và c thì quá trình chưng cất có thể biểu diễn tương đối rõ ràng trên giản đồ (đồ thị) tam giác. Các phương trình nhận được cho hỗn hợp ba cấu tử sẽ có vai trò rất quan trọng trong việc hiểu rõ hơn nữa quá trình chưng cất. Nhìn chung, chưng cất hỗn hợp ba cấu tử là trường hợp tổng quát hơn và trường hợp chưng cất hỗn hợp hai cấu tử chỉ là trường hợp đặc biệt.

3.3.1. Tính chưng cất hỗn hợp ba cấu tử dựa vào cân bằng vật chất

Tính chưng cất hỗn hợp ba hay nhiều cấu tử ở thời điểm hiện tại đều sử dụng quan điểm đĩa lý thuyết. Tính chưng cất hỗn hợp ba cấu tử có thể tiến hành theo những nguyên lý cơ bản như khi tính chưng cất hỗn hợp hai cấu tử. Tuy nhiên, trong trường hợp chưng cất hỗn hợp ba cấu tử thì phương pháp đồ thị của McCabe phải được thay thế bằng các phương pháp tính (numerical methods).

Tính tháp chưng cất hỗn hợp ba cấu tử thường được bắt đầu bằng việc chọn các thông số của tháp và điều kiện tiến hành quá trình, sau đó xác định nồng độ trên đỉnh và dưới đáy của tháp. Nếu sau khi tính toán, nồng độ của sản phẩm đỉnh và đáy không đạt yêu cầu thì phải thay đổi hoặc điều kiện tiến hành quá trình hoặc thay đổi cấu hình của tháp và sau đó lặp lại quá trình tính toán.

Khi tiến hành tính quá trình chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử, số đĩa lý thuyết n và vị trí đĩa tiếp liệu của tháp thường được chọn trước. Các đại lượng đặc trưng cho điều kiện tiến hành quá trình thường được chọn là chỉ số hồi lưu R_L và phần sản phẩm đỉnh D/F. Tính quá trình chưng luyện thường được tiến hành bằng phương pháp tính từ bậc này sang bậc kia tương tự như khi dùng phương pháp đồ thị cho hỗn hợp hai cấu tử (giản đồ McCabe).

Nếu bắt đầu tính từ đáy tháp lên trên (bắt đầu từ nồng độ hỗn hợp đáy) thì trước tiên phải xác định nồng độ cân bằng pha lỏng – hơi y_i^*. Cho hỗn hợp lý tưởng ba cấu tử:

$$y_a^* = \frac{\alpha_{ac}.x_a}{1+(\alpha_{ac}-1).x_a+(\alpha_{bc}-1)x_b};$$
$$y_b^* = \frac{\alpha_{bc}.x_b}{1+(\alpha_{ac}-1).x_a+(\alpha_{bc}-1)x_b}; \quad \text{và} \quad y_c^* = 1 - y_a^* - y_b^* \tag{3.50}$$

Cho các hỗn hợp không lý tưởng cân bằng pha lỏng – hơi tính sẽ phức tạp hơn (xem trong phần cân bằng pha lỏng – hơi).

Bước tiếp theo, từ phương trình đường nồng độ làm việc phải tiến hành xác định nồng độ mới của pha lỏng tương ứng với nồng độ của pha hơi tính theo các phương trình cân bằng pha.

Các phương trình cân bằng vật chất cho đoạn chưng của tháp:

$$L' = G' + B \rightarrow \frac{L'}{B} = 1 + \frac{G'}{B} \tag{3.51a}$$

$$L'.x_a = G'.y_a^* + B.x_{ba} \tag{3.51b}$$

hoặc:

$$y_a^* = \frac{L'}{G'}x_a - \frac{B}{G}x_{Ba} \tag{3.51c}$$

Ở đây: $\frac{G'}{B'} = R_G$ – chỉ số hơi (external reboil ratio)

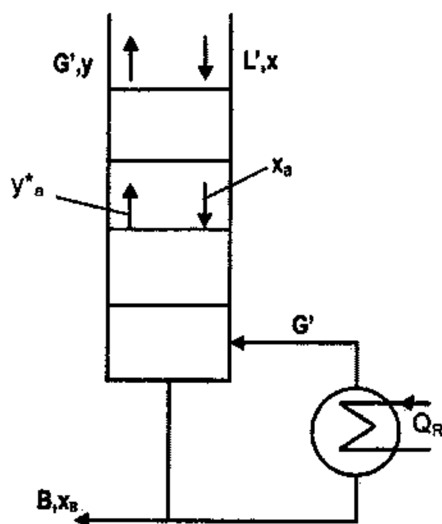
khi đó: $$y_a^* = \frac{R_G+1}{R_G}.x_a - \frac{1}{R_G}x_{Ba} \tag{3.51d}$$

hoặc: $$x_a = \frac{R_G}{R_G+1}.y_a^* + \frac{1}{R_G+1}x_{Ba}$$

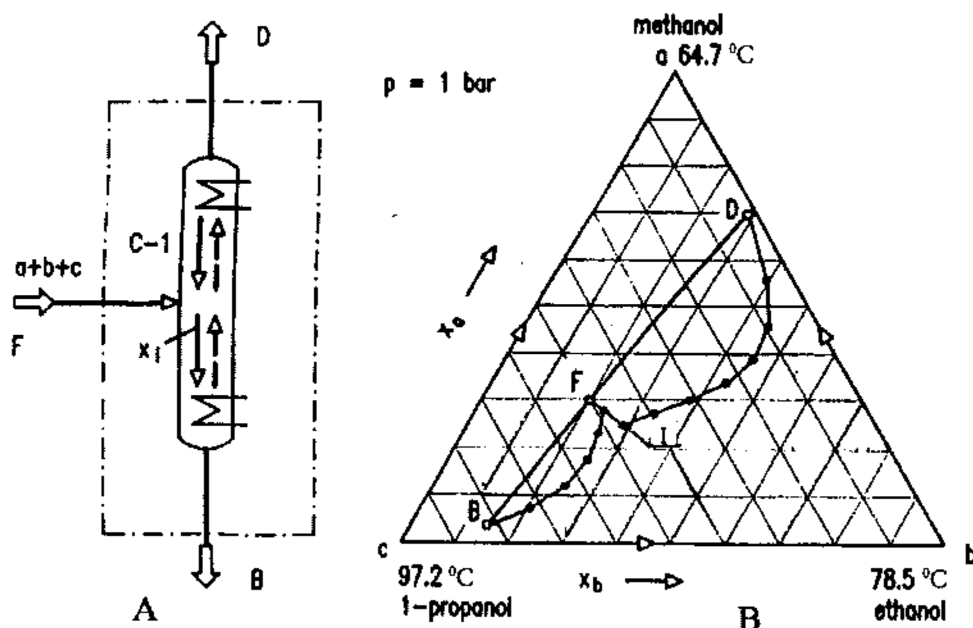
cho cấu tử *b*: $$x_b = \frac{R_G}{R_G+1}.y_b^* + \frac{1}{R_G+1}x_{Bb} \tag{3.51e}$$

và $$x_c = 1 - x_a - x_b$$

Sử dụng luân phiên các phương trình (3.50) và (3.51 a, b, c, d, e) sẽ nhận được các kết quả về các nồng độ của pha hơi và pha lỏng trên từng bậc cân bằng và số đĩa lý thuyết *n*. Tương tự như khi sử dụng phương pháp đồ thị trong tính toán hỗn hợp hai cấu tử, các kết quả tính toán cho đoạn chưng của tháp chưng luyện được biểu diễn trên đồ thị tam giác (hình 3.18b) bằng các điểm.



Hình 3.18a. Cân bằng vật chất cho đoạn chưng của tháp chưng cất



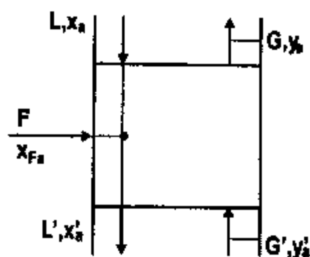
Hình 3.18b. Tách hỗn hợp hợp ba cấu tử ở chế độ hồi lưu hoàn toàn

A – Cân bằng vật chất của tháp; B – Phân bố nồng độ trong tháp; I – đường trộn các dòng tại đĩa tiếp liệu.

Cân bằng vật chất cho đĩa tiếp liệu

Xét trường hợp quan trọng khi hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ sôi t_{FS}. Khi đó, toàn bộ hỗn hợp đầu sẽ đi vào dòng lỏng và đi xuống phía dưới (hình 3.18c). Từ điều kiện trên có thể viết được phương trình cân bằng vật chất sau đây cho đĩa tiếp liệu:

$$L' = F + L \qquad (3.52a)$$



Hình 3.18c. Sơ đồ đĩa tiếp liệu

Cho đoạn chưng của tháp chưng luyện có thể viết được phương trình cân bằng vật chất chung sau:

$$L' = G' + B = B\left(\frac{G'}{B} + 1\right) = B\left(R_G + 1\right) \tag{3.52b}$$

Ở đây: $R_G \triangleq G'/B$ – Chỉ số hơi (external reboil ratio).

Cho đĩa tiếp liệu từ phương trình (3.52a), có thể viết được phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử a sau đây:

$$L'x'_a = F.x_{Fa} + L.x_a \tag{3.52c}$$

từ đây rút ra:
$$x'_a = \frac{F}{L'}.x_{Fa} + \frac{L}{L'}.x_a \tag{3.52d}$$

Kết hợp các phương trình (3.52b) và (3.52d) sẽ được phương trình sau:

$$x'_a = \frac{F}{G'+B}.x_{Fa} + \frac{L}{G'+B}.x_a \tag{3.52e}$$

hoặc:

$$x'_a = \frac{F}{B\left(R_G+1\right)}.x_{Fa} + \frac{L}{B(R_G+1)}.x_a \tag{3.52f}$$

Phương trình (3.52f) có thể biến đổi tiếp như sau:

$$x'_a = \frac{F}{B\left(R_G+1\right)}.x_{Fa} + \frac{G'+B-F}{B(R_G+1)}.x_a$$

$$x'_a = \frac{F}{B\left(R_G+1\right)}.x_{Fa} + \frac{G'+B}{B(R_G+1)}.x_a - \frac{F}{B(R_G+1)}.x_a$$

$$x'_a = \frac{F}{B\left(R_G+1\right)}.x_{Fa} + \frac{B\left(R_G+1\right)}{B(R_G+1)}.x_a - \frac{F}{B(R_G+1)}.x_a$$

$$x'_a = \frac{F}{B\left(R_G+1\right)}\left(x_{Fa} - x_a\right) + x_a$$

và
$$x'_b = \frac{F}{B\left(R_G+1\right)}\left(x_{Fb} - x_b\right) + x_b \tag{3.53}$$

Phương trình (3.53) là phương trình đường thẳng (đường trộn các hỗn hợp) đi qua điểm F trên đồ thị tam giác. Trạng thái của hỗn hợp lỏng ở phía trên (L,x) và phía dưới đĩa tiếp liệu (L', x') phải nằm trên đường trộn các hỗn hợp (hình 3.18b).

Phương trình (3.53) cho thấy nếu hỗn hợp đầu vào tháp có nồng độ của các cấu tử bằng nồng độ của các cấu tử trong dòng lỏng đi từ đoạn luyện xuống đĩa tiếp liệu ($x_{Fa} = x_a, x_{Fb} = x_b$) thì $x'_a = x_a$ và $x'_b = x_b$.

Do lượng lỏng ở trong tháp thay đổi khi có dòng hỗn hợp đầu vào tháp nên phương trình đường làm việc ở phía trên đĩa tiếp liệu sẽ thay đổi. Phương trình này sẽ có dạng sau:

$$x_a = \frac{R_G.y_a^* + x_{Ba} - x_{Fa}.F/B}{R_G + 1 - F/B};\ x_b = \frac{R_G.y_b^* + x_{Bb} - x_{Fb}.F/B}{R_G + 1 - F/B} \quad (3.54)$$

Để tính đoạn luyện của tháp sẽ sử dụng luân phiên các phương trình (3.50) và (3.54) bắt đầu từ đĩa ở ngay trên đĩa tiếp liệu cho tới khi đạt tới đỉnh của tháp.

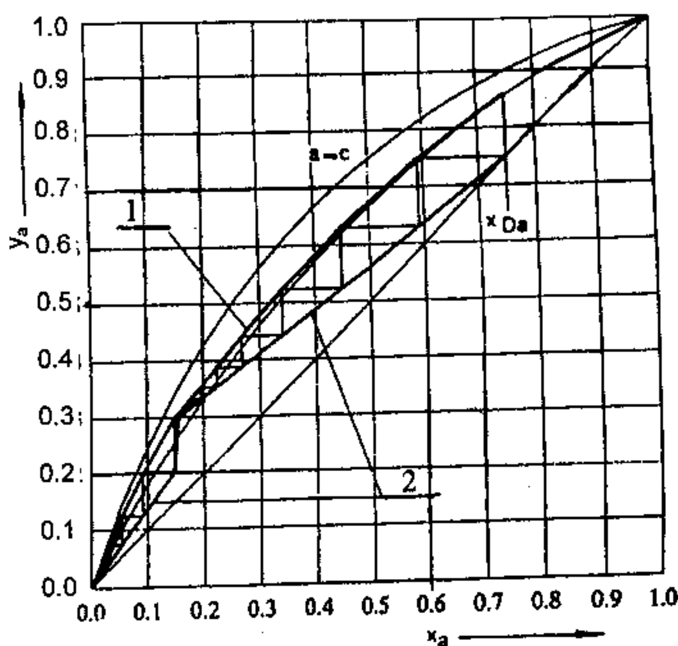
Sự phụ thuộc của nồng độ của các cấu tử *a, b* và *c* vào số bậc cân bằng *n* xác định theo phương pháp trên được thể hiện trên hình (3.18b). Nồng độ của cấu tử *b* (cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian giữa nhiệt độ sôi của cấu tử *a* và *c*) có thể có điểm cực đại ở cả hai đoạn chưng và đoạn luyện của tháp. Ngoài ra, ở đĩa tiếp liệu nồng độ bị thay đổi theo kiểu nhảy bậc (phương trình 3.53).

Kết quả của phương pháp tính từ bậc sang bậc cho phân bố nồng độ của các cấu tử ở trong tháp. Ngoài ra, các kết quả trên cũng cần phải được kiểm tra theo các phương trình cân bằng vật chất viết cho toàn bộ tháp chưng luyện:

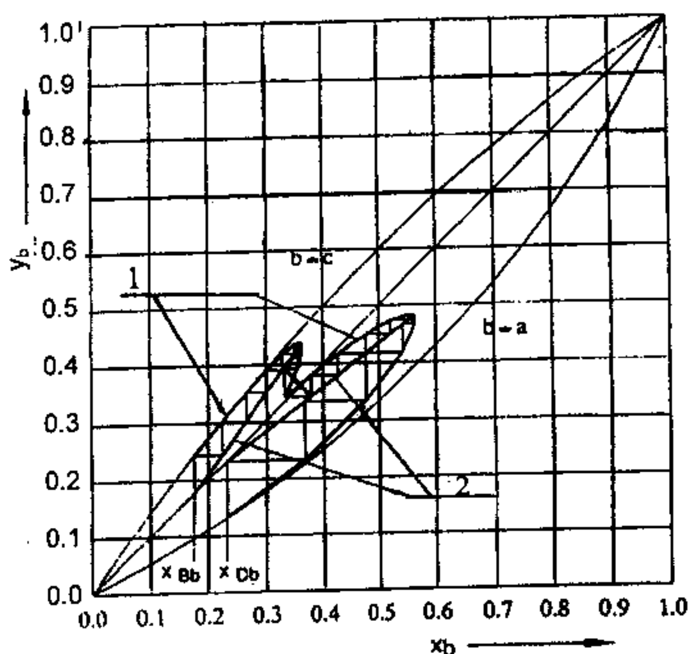
$$\begin{aligned} F &= D + B \\ Fx_{Fa} &= Dx_{Da} + Bx_{Ba} \\ Fx_{Fb} &= Dx_{Db} + Bx_{Bb} \end{aligned} \quad (3.55)$$

Kiểm tra sự hội tụ của quá trình tính: Trên hình 3.18b, phương trình (3.55) là phương trình đường thẳng và ba điểm *F, D* và *B* được nối với nhau bằng đường thẳng. Tại lần tính đầu tiên, điều kiện trên thường không thỏa mãn và vì vậy cần phải lặp lại toàn bộ thủ tục tính toán trên cho tới khi thỏa mãn phương trình (3.55).

Một đặc điểm rất quan trọng của chưng luyện ba cấu tử là đối với cấu tử *b* – cấu tử có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng nhiệt độ sôi của cấu tử *a* và cấu tử *c*, có thể có điểm cực đại về nồng độ cả trong đoạn luyện và đoạn chưng. Đối với chưng luyện hai cấu tử thì trường hợp này sẽ không bao giờ xuất hiện. Tại điểm cực đại nồng độ của cấu tử *b* đường cân bằng pha hiệu dụng cắt đường làm việc. Hình 3.19 biểu diễn đường nồng độ của từng cấu tử trong hỗn hợp ba cấu tử. Trên các đồ thị này, các đường làm việc của các cấu tử có vị trí khác nhau nhưng góc nghiêng của các đường này bằng nhau. Đường cân bằng pha hiệu dụng ở trên đỉnh tháp tiệm cận với đường cân bằng pha của hỗn hợp hai cấu tử *a – b* và ở dưới đáy tháp, đường này tiệm cận với đường cân bằng pha của hỗn hợp hai cấu tử *b – c*.



A



B

Hình 3.19. Đồ thị McCabe – Thiele cho các cấu tử của hỗn hợp ba cấu tử

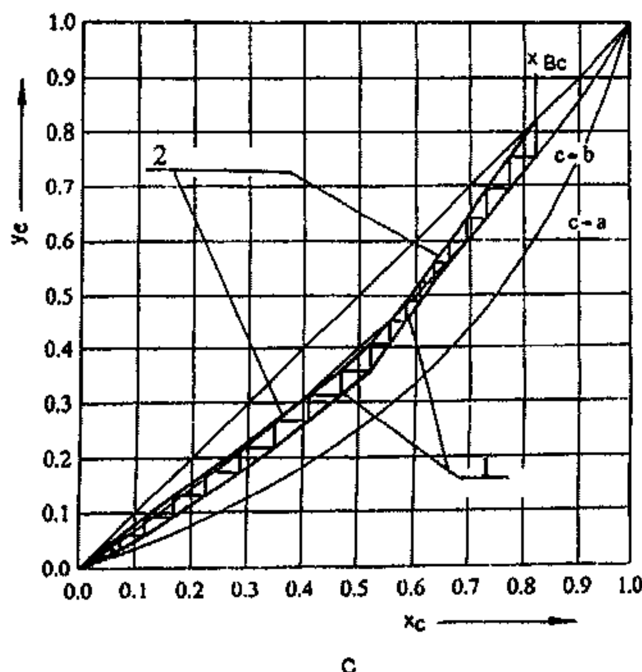
Đường cân bằng pha hiệu dụng nằm giữa hai đường cân bằng pha của hai hỗn hợp hai cấu tử a – b và b – c. Đối với cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian giữa hai cấu tử a và c, đường cân pha hiệu dụng cắt đường làm việc của cấu tử này.

1 – Đường cân bằng pha hiệu dụng; 2 – Các đường làm việc.

a – c: Đường cân bằng pha của hỗn hợp a – c;

b – c: Đường cân bằng pha của hỗn hợp b – c;

b – a: Đường cân bằng pha của hỗn hợp b – a.



C

Hình 3.19 (tiếp theo)

c – a: Đường cân bằng pha của hỗn hợp c – a;

c – b: Đường cân bằng pha của hỗn hợp c – b.

3.3.1.1. Một số vấn đề phát sinh trong tính toán tháp chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử

Tính toán quá trình chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử nhìn chung khá đơn giản và có thể thực hiện bằng các máy tính tay (calculator) hoặc các máy tính cá nhân (PC). Tuy nhiên, trong tính toán thường xuất hiện một số vấn đề phức tạp cần phải được giải quyết sau đây.

3.3.1.1.1. Chọn chỉ số hồi lưu lỏng R_L và chỉ số hơi R_G

Chỉ số hồi lưu làm việc R_L và chỉ số hơi R_G thường chọn cao hơn chỉ số hồi lưu và chỉ số hơi nhỏ nhất khoảng 10 – 30%. Các quan hệ dùng để xác định $R_{L\,min}$ và $R_{G\,min}$ (sẽ trình bày trong chương sau) được áp dụng cho hỗn hợp lý tưởng và các hỗn hợp gần với hỗn hợp lý tưởng nhất. Đối với các hỗn hợp khác xa hỗn hợp lý tưởng (dung dịch thực) có thể xuất hiện các điểm thắt (pinch point) ở ngay phía trên hoặc phía dưới điểm tiếp liệu. Khi đó, chỉ số hồi lưu làm việc chỉ có thể xác định được bằng cách sử dụng phương pháp lặp khi tính tháp.

3.3.1.1.2. Chọn trạng thái hỗn hợp đáy

Thành phần của hỗn hợp đáy x_{Bi} là biến dùng để lặp khi tính tháp chưng luyện. Nếu chọn giá trị x_{Bi} lúc đầu không tốt có thể nhận được các giá trị nồng độ tại lần tính đầu tiên không hợp lý (nồng độ tính được có thể > 1 hoặc < 0). Các giá trị x_{Bi} ban đầu dùng cho quá trình lặp có thể chọn trong vùng phân tách của tháp và khi đó có thể tránh được việc bắt đầu tính đoạn luyện của tháp tại các giá trị nồng độ nằm trong vùng nồng độ của đoạn chưng. Ngay cả khi nồng độ hỗn hợp đáy đã chọn hợp lý, thì nồng độ nhận được khi tính đoạn luyện vẫn có thể vô lý. Trường hợp này có thể tránh được bằng cách bắt đầu quá trình tính đoạn luyện bằng việc ước lượng trước giá trị nồng độ hỗn hợp đỉnh x_{Di}.

Quá trình tính tháp có thể bắt đầu đồng thời từ đỉnh và đáy của tháp và thực hiện quy trình tính từ đĩa sang đĩa cho tới khi đạt điểm tiếp liệu. Các giá trị tính được có thể kiểm tra bằng các phép tính trộn hỗn hợp tại đĩa tiếp liệu. Trình tự tính toán trên có thể áp dụng hiệu quả cho các dung dịch thực, nhưng khi đó cần thực hiện quá trình tính lặp tại từng bước tính đoạn luyện vì đường cân bằng pha không viết được ở dạng hàm số cụ thể $x_i = f\left(y_i^*\right)$ và vì vậy không xác định được nồng độ của pha lỏng.

3.3.1.1.3. Cải thiện các giá trị ước tính của nồng độ hỗn hợp đáy x_{Bi} trong quá trình tính toán

Các phương trình cân bằng vật chất chung của tháp chưng luyện nói chung sẽ không được thỏa mãn sau lần tính lặp thứ nhất. Khi đó, để thực hiện các lần tính sau cần phải chọn lại thành phần hỗn hợp đáy nhằm thỏa mãn tốt hơn các phương trình cân bằng vật chất của tháp. Do không có các phương pháp chung giúp cải thiện các giá trị ước tính của nồng độ đáy x_{Bi} nên quá trình tính toán gặp nhiều vấn đề khó khăn, vì vậy, khối lượng tính toán đối với tháp chưng luyện cũng sẽ tăng lên. Ngoài ra, đối với hỗn hợp không lý tưởng, việc tính toán cũng sẽ gặp những khó khăn rất lớn khi giải quyết vấn đề hội tụ của bài toán tính tháp.

3.3.1.1.4. Chọn vị trí đĩa tiếp liệu

Cho hỗn hợp hai cấu tử, vị trí đĩa tiếp liệu của tháp sẽ được chọn chính là vị trí trong tháp có nồng độ của pha lỏng bằng nồng độ của hỗn hợp đầu.

Đối với hỗn hợp ba cấu tử, nguyên tắc chọn vị trí đĩa tiếp liệu ở trên của tháp sẽ không thể thực hiện được vì nồng độ ở trong tháp thường khác với nồng độ trong hỗn hợp đầu. Để chọn vị trí đĩa tiếp liệu cho hỗn hợp ba cấu tử thường phải sử dụng quy tắc là tại vị trí tiếp liệu, nồng độ của một cấu tử nào đó sẽ bằng nồng độ của cấu tử này trong hỗn hợp đầu. Trạng thái của các cấu tử khác sẽ bị thay đổi không thuận nghịch khi quá trình trộn xảy ra và ở góc độ năng lượng, các thay đổi trên sẽ làm suy giảm khả năng tách của tháp. Để chọn vị trí tiếp liệu tối ưu, một loạt các tiêu chuẩn đã được Vogelpoht đề xuất (1975) và đại đa số các tiêu chuẩn này đều nhằm mục tiêu giảm mức độ bất thuận nghịch của các thay đổi tại vị trí tiếp liệu.

Ví dụ 3.2

Xác định phân bố nồng độ của các cấu tử trong tháp chưng luyện ba cấu tử Nitơ (a)/Acgông (b)/Oxy (c) bằng phương pháp tính từ đĩa sang đĩa. Biết:

1 – Nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp đầu: $x_{FN_2} = 0,25$, $x_{FAr} = 0,3$, $x_{FO_2} = 0,45$.

2 – Hệ số bay hơi tương đối: $\alpha_{ac} = 4,032$, $\alpha_{bc} = 1,339$, $\alpha_{cc} = 1,0$.

3 – Nồng độ cần đạt được của sản phẩm đỉnh: $x_{DN_2} = 0,98$, $x_{DAr} = 0,02$, $x_{DO_2} = 0,0$.

4 – Nồng độ cần đạt được của sản phẩm đáy: $x_{BN_2} = 0,05$.

5 – Chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $\left(R_{\min}\right)_a = 1,61$ và chỉ số hơi nhỏ nhất có thể tính theo công thức (3.27a):

$$R_{G\min} = \frac{D/F}{\left(1 - D/F\right)} \cdot \left(R_{\min} + 1\right).$$

Bài giải

1– Thành phần hỗn hợp đáy – Cân bằng vật chất của tháp theo:

a – Nitơ:

$$\frac{D}{F}=\frac{x_{FN_2}-x_{BN_2}}{x_{DN_2}-x_{BN_2}}=\frac{0,25-0,05}{0,98-0,05}=0,215$$

b– Oxy:

$$\frac{D}{F}=\frac{x_{FO_2}-x_{BO_2}}{x_{DO_2}-x_{BO_2}}=\frac{0,45-x_{BO_2}}{0,00-x_{BO_2}}=0,215$$

Từ phương trình trên tìm được x_{Bo2} và x_{BAr}:

$x_{BO_2}=0,45/(1-0,215)=0,5733$ và $X_{BAr}=1-0,05-0,5733=0,376$

2 – Chỉ số hơi R_G:

Chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\,min}$ = 0,696 (xem ví dụ 3.3). Chọn chỉ số hơi R_G = 1,1.

3 – Đường làm việc của đoạn chưng (phương trình 3.51e):

$$x_{N_2}=\frac{R_G}{R_G+1}.y^*_{N_2}+\frac{1}{R_G+1}x_{BN_2}=\frac{1,1}{1,1+1}.y^*_{N_2}+\frac{1}{1,1+1}.0,05$$

$$x_{N_2}=0,5238.y^*_{N_2}+0,0238$$

$$x_{Ar}=\frac{R_G}{R_G+1}.y^*_{Ar}+\frac{1}{R_G+1}x_{BAr}=\frac{1,1}{1,1+1}.y^*_{Ar}+\frac{1}{1,1+1}.0,376$$

$$x_{Ar}=0,5238.y^*_{Ar}+0,179$$

4 – Tính từ đĩa sang đĩa cho đoạn chưng (tính từ đáy tháp lên):

Đĩa	**Đường cân bằng pha**	**Đường làm việc**
1	$y^*_i=\frac{\alpha_{iO_2}.x_i}{1+(\alpha_{ac}-1).x_a+(\alpha_{bc}-1).x_b}$ $y^*_i=\frac{\alpha_{iO_2}.x_i}{1+(4,032-1).0,05+(1,339-1).0,376}$ $y^*_i=\frac{\alpha_{iO_2}.x_i}{1,279}$ $y^*_{N_2}=\frac{4,032.0,05}{1,279}=0,1576$ $y^*_{Ar}=\frac{1,339.0,376}{1,279}=0,394$	$x_{N_2}=0,5238.y^*_{N_2}+0,0238$ $x_{Ar}=0,5238.y^*_{Ar}+0,179$ $x_{N_2}=0,5238.0,1576+0,0238=0,1064$ $x_{Ar}=0,5238.0,394+0,179=0,3854$ $x_{O_2}=1-x_{N_2}-x_{Ar}=1-0,1064-0,3854$ $x_{O_2}=0,5082$

2	$y^*_{N_2} = \dfrac{4,032.0,1064}{1+(4,032-1).0,1064+(1,339-1).0,3854}$ $y^*_{N_2} = \dfrac{4,032.0,1064}{1,453} = 0,2952$ $y^*_{Ar} = \dfrac{1,339.0,3854}{1,453} = 0,335$	
		$x_{N_2} = 0,5238.0,2952 + 0,0238 = 0,178$ $x_{Ar} = 0,5238.0,335 + 0,179 = 0,365$ $x_{O_2} = 1 - 0,178 - 0,365 = 0,457$
3	$y^*_{N_2} = \dfrac{4,032.0,178}{1+(0,032).0,178+(0,339).0,365}$ $y^*_{N_2} = 0,432$ $y^*_{Ar} = \dfrac{1,339.0,365}{1,663} = 0,294$	
		$x_{N_2} = 0,5238.0,432 + 0,0238 = 0,250$ $x_{Ar} = 0,5238.0,294 + 0,179 = 0,333$ $x_{O_2} = 1 - 0,250 - 0,333 = 0,417$

5 – Trộn hỗn hợp đầu với dung dịch trên đĩa tiếp liệu (phương trình 3.53):

Tính $B/F = 1 - D/F = 1 - 0,125 = 0,785$

$$(x_{N_2})' = \frac{(R_G+1)B/F}{(R_G+1)B/F-1}(x_{N_2} - x_{FN_2}) + x_{FN_2}$$

$$(x_{N_2})' = \frac{(1,1+1).0,785}{(1,1+1).0,785-1}(0,25-0,25) + 0,25 = 0,250$$

$$(x_{Ar})' = \frac{(R_G+1)B/F}{(R_G+1)B/F-1}(x_{Ar} - x_{FAr}) + x_{FAr}$$

$$(x_{Ar})' = \frac{(1,1+1).0,785}{(1,1+1).0,785-1}(0,333-0,30) + 0,30 = 0,384$$

6 – Đường làm việc của đoạn luyện (phương trình 3.54):

Vì $B/F = 0,785$ nên $F/B = 1/0,785 = 1,274$

$$x_{N_2} = \frac{R_G.y^*_{N_2} + x_{BN_2} - x_{FN_2}.F/B}{R_G + 1 - F/B} = \frac{1,1.y^*_{N_2} + 0,05 - 0,25.1,274}{1,1+1-1,274}$$

$$x_{N_2} = 1,332y^*_{N_2} - 0,325$$

$$x_{Ar} = \frac{R_G.y^*_{Ar} + x_{BAr} - x_{FAr}.F/B}{R_G + 1 - F/B} = \frac{1,1.y^*_{Ar} + 0,376 - 0,30.1,274}{1,1+1-1,274}$$

$$x_{Ar} = 1,332y^*_{Ar} - 0,0075$$

7 – Tính đoạn luyện từ đĩa sang đĩa (tính từ đĩa tiếp liệu lên đỉnh tháp):

Đường cân bằng pha	***Đường làm việc***
$y_i^* = \dfrac{\alpha_{iO_2}.x_i}{1+(\alpha_{ac}-1).x_a+(\alpha_{bc}-1).x_b}$ $y_{N_2}^* = \dfrac{\alpha_{iO_2}.x_i}{1+3,032.0,250+0,339.0,384}$ $y_{N_2}^* = \dfrac{4,032.0,250}{1,888} = 0,534$ $y_{Ar}^* = \dfrac{1,339.0,384}{1,888} = 0,272$	$x_{N_2} = 1,332.y_{N_2}^* - 0,325$ $x_{Ar} = 1,332.y_{Ar}^* - 0,0075$
	$x_{N_2} = 1,332.0,534 - 0,325 = 0,386$ $x_{Ar} = 1,332.0,272 - 0,0075 = 0,355$ $x_{O_2} = 1 - 0,386 - 0,355 = 0,259$
$y_{N_2}^* = \dfrac{4,032.0,386}{2,291} = 0,679$ $y_{Ar}^* = \dfrac{1,339.0,355}{2,291} = 0,2075$	
	$x_{N_2} = 1,332.0,679 - 0,325 = 0,579$ $x_{Ar} = 1,332.0,2075 - 0,0075 = 0,2689$ $x_{O_2} = 1 - 0,579 - 0,2689 = 0,1521$
$y_{N_2}^* = \dfrac{4,032.0,579}{2,847} = 0,820$ $y_{Ar}^* = \dfrac{1,339.0,2689}{2,847} = 0,126$	
	$x_{N_2} = 1,332.0,820 - 0,325 = 0,767$ $x_{Ar} = 1,332.0,126 - 0,0075 = 0,160$ $x_{O_2} = 1 - 0,767 - 0,160 = 0,073$

8 – Kiểm tra cân bằng vật chất của tháp (phương trình 3.55):

$$F.x_{FN_2} = D.x_{DN_2} + B.x_{BN_2}$$

$$x_{FN_2} = \frac{D}{F}.x_{DN_2} + \frac{B}{F}.x_{BN_2}$$

$$x_{FN_2} = \frac{D}{F}.x_{DN_2} + \left(1 - \frac{D}{F}\right).x_{BN_2}$$

$$0,25 = 0,215.0,767 + (1 - 0,215).0,05 = 0,202 \rightarrow \textit{sai}$$

$$x_{FAr} = \frac{D}{F}.x_{DAr} + \left(1 - \frac{D}{F}\right).x_{BAr}$$

$$0,30 = 0,215.0,160 + (1 - 0,215).0,376 = 0,330 \rightarrow \textit{sai}$$

Do các số liệu tính toán được không thỏa mãn các phương trình cân bằng vật chất của tháp nên phần tính toán tháp ở trên cần phải được lặp lại.

3.3.2. Chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử ở chế độ hồi lưu hoàn toàn

Chưng luyện ở chế độ hồi lưu hoàn toàn ít có ứng dụng trong công nghiệp nhưng chế độ chưng luyện này lại cho phép dễ dàng xác định được mức độ tách khả thi của các hỗn hợp ba cấu tử (Stichlmair 1991, Stichlmair and Herguijuela 1992).

3.3.2.1. Nồng độ có thể đạt được của hỗn hợp đáy và hỗn hợp đỉnh

Như đã nêu trong phần trước, nồng độ hỗn hợp đáy và hỗn hợp đỉnh phải thỏa mãn hai điều kiện sau:

Điều kiện thứ nhất:

Hỗn hợp đáy và hỗn hợp đỉnh phải thỏa mãn các phương trình cân bằng vật chất của tháp chưng luyện:

$$\begin{aligned} &F = D + B \\ &F.x_{Fa} = D.x_{Da} + B.x_{Ba} \\ &F.x_{Fb} = D.x_{Db} + B.x_{Bb} \end{aligned} \tag{3.56}$$

Hệ phương trình tuyến tính trên được biểu diễn trên hình 3.18 bằng một đường thẳng đi qua ba điểm *F, D* và *B*.

Điều kiện thứ hai:

Nồng độ của hỗn hợp đỉnh x_{Di} và của hỗn hợp đáy x_{Bi} là các điểm kết thúc của các đường cong phân bố nồng độ trong tháp.

Trong trường hợp tổng quát, phân bố nồng độ trong tháp là hàm số rất phức tạp:

$$x_{in} = f\left(x_{Fi}, p_i^0, \gamma_i, T, P, n_1, n_2, R_L, D/F, ...\right) \tag{3.57}$$

Ở đây: n_1, n_2 – số đĩa lý thuyết của đoạn chưng và đoạn luyện.

Tính phân bố nồng độ của các cấu tử trong tháp thường rất dài và đơn điệu. Khi chỉ số hồi lưu lỏng R_L có giá trị rất cao ($R_L \to \infty$) thì phân bố nồng độ trong tháp sẽ trùng với một phần của đường chưng cất. Do các đường chưng cất biểu diễn một dãy các trạng thái cân bằng pha nên có thể dễ dàng tính theo công thức truy hồi sau:

$$y_i^* = f\left(x_{n-1}, ...\right); \;\; x_n = y_i^* \tag{3.58}$$

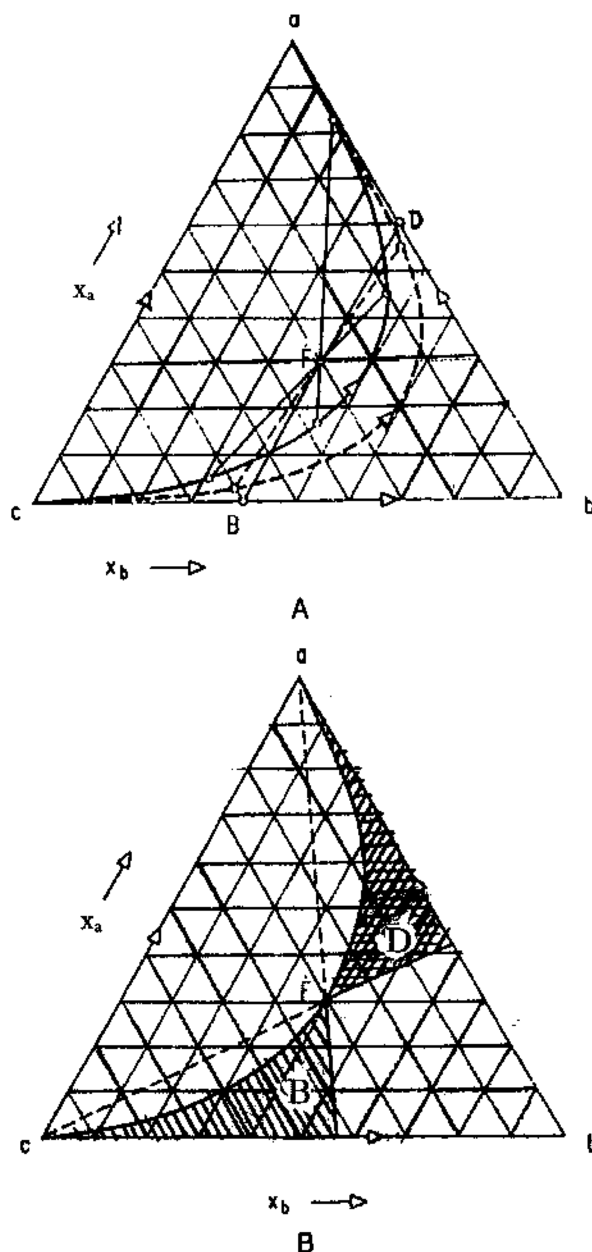
Cho hỗn hợp lý tưởng, phương trình đường chưng cất sẽ cho phép tính các đường phân bố nồng độ trong tháp:

$$\begin{aligned} &x_{an} = \frac{\alpha_{ac}^n . x_{Ba}}{1 + \left(\alpha_{ac}^n - 1\right) x_{Ba} + \left(\alpha_{bc}^n - 1\right) x_{Bb}} \\ &x_{bn} = \frac{\alpha_{bc}^n . x_{Bb}}{1 + \left(\alpha_{ac}^n - 1\right) x_{Ba} + \left(\alpha_{bc}^n - 1\right) x_{Bb}} \\ &x_{cn} = 1 - x_{an} - x_{bn} \end{aligned} \tag{3.59}$$

Ở đây: n – số bậc cân bằng (bậc lý thuyết).

Hình 3.20 biểu diễn ba trường hợp có thể gặp của hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy của tháp chưng luyện hỗn hợp không có điểm đẳng phí. Ba điểm *B* (hỗn hợp đáy), *D* (hỗn hợp đỉnh), *F* (hỗn hợp đầu)

phải nằm trên cùng một đường thẳng (phương trình 3.56) và ở chế độ hồi lưu hoàn toàn ($R_L \to \infty$), hai điểm B và D phải nằm trên cùng một đường chưng cất. Đường thẳng theo phương trình cân bằng vật chất (3.56) sẽ tạo thành dây cung của đường cong chưng cất (phương trình 3.59). Rõ ràng sẽ có hàng loạt các dây cung đi qua điểm F. Các vị trí giới hạn của các dây cung này chính là các dây cung đi qua điểm xuất phát (đỉnh c) hoặc đi qua điểm kết thúc của đường chưng cất (đỉnh a). Hỗn hợp đỉnh và đáy cũng có thể nằm trên các đường chưng cất khác nhau khi chỉ số hồi lưu $R_L \neq \infty$. Ngay cả các cạnh của tam giác cũng là các đường chưng cất.



Hình 3.20. Vùng phân tách của hỗn hợp ba cấu tử không có các điểm đẳng phí

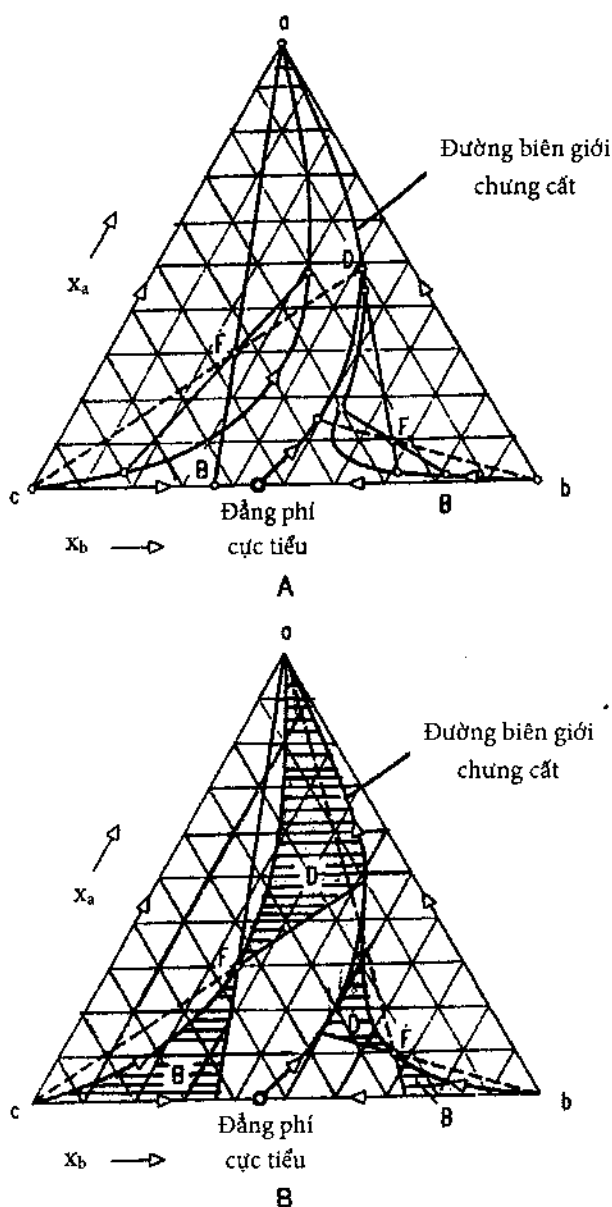
A – Xác định vị trí có thể của hỗn hợp đỉnh và đáy

B – Vùng tách (vùng chưng cất): vùng gạch – gạch

3.3.2.2. Vùng chưng cất và phương pháp xác định

Tập hợp tất cả các hỗn hợp đỉnh và đáy có thể có trong tháp sẽ tạo thành các vùng chưng cất (vùng tách). Các vùng chưng cất này được giới hạn bởi đường chưng cất đi qua điểm *F* và các đoạn của các đường thẳng đi qua điểm *F* và đi qua điểm xuất phát hoặc điểm kết thúc của đường chưng cất (các vùng gạch gạch trên hình 3.20B).

Phương pháp xác định vùng chưng cất ở trên cũng có thể áp dụng cho hệ có điểm đẳng phí cực tiểu do cấu tử *b* và c tạo thành (hình 3.21).



Hình 3.21. Vùng phân tách của hỗn hợp ba cấu tử có điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử b – c. Đường biên giới chưng cất xuất hiện trong hệ sẽ đóng vai trò rào cản đối với quá trình chưng cất

A – Xác định nồng độ có thể đạt được của hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy.

B – Vùng chưng cất (2 vùng).

Hỗn hợp này có hai điểm xuất phát khác nhau của đường chưng cất (là các đỉnh píc trên bề mặt nhiệt độ sôi). Như vậy, trên bề mặt nhiệt độ sôi sẽ có một thung lũng giữa hai píc này. Vị trí của thung lũng này được thể hiện bằng đường đi của đường biên giới chưng cất và đi từ điểm đẳng phí cực tiểu đến đỉnh của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a. Do đường thẳng đi qua điểm F luôn là một dây cung của đường chưng cất nên điểm biểu diễn hỗn hợp đỉnh *D*, hỗn hợp đáy *B* và điểm *F* chỉ có thể nằm về cùng một phía của đường biên giới chưng cất. Vì thế, đường biên giới chưng cất sẽ tạo thành một bariê đối với quá trình chưng cất và nếu chỉ bằng phương pháp chưng cất sẽ không vượt qua được bariê này (tương tự như trong trường hợp điểm đẳng phí của hỗn hợp hai cấu tử). Như thể hiện trên hình 3.21B, đường biên giới chưng cất chia đồ thị tam giác thành 2 vùng chưng cất (2 distillation fields). Tách hỗn hợp bằng phương pháp chưng cất chỉ có thể thực hiện được trong phạm vi của từng vùng chưng cất.

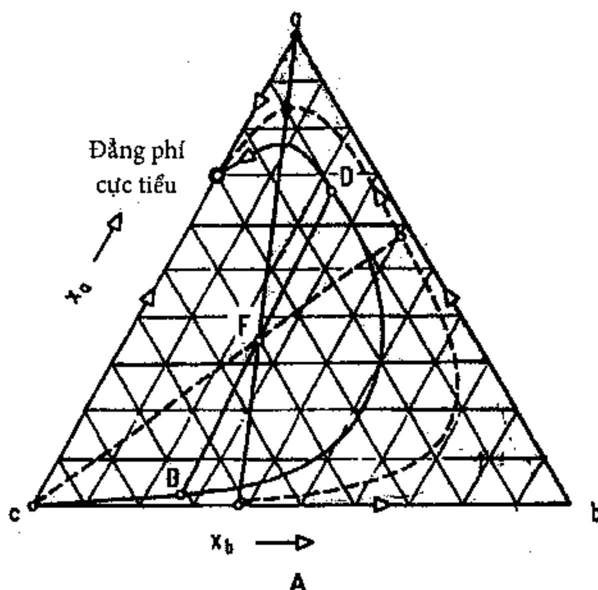
Quy tắc nhận biết khả năng tách các cấu tử ở dạng tinh khiết:

1– Chỉ có các cấu tử hoặc là điểm bắt đầu hoặc là điểm kết thúc của các đường chưng cất mới có thể tách được từ hỗn hợp ba cấu tử ở dạng tinh khiết.

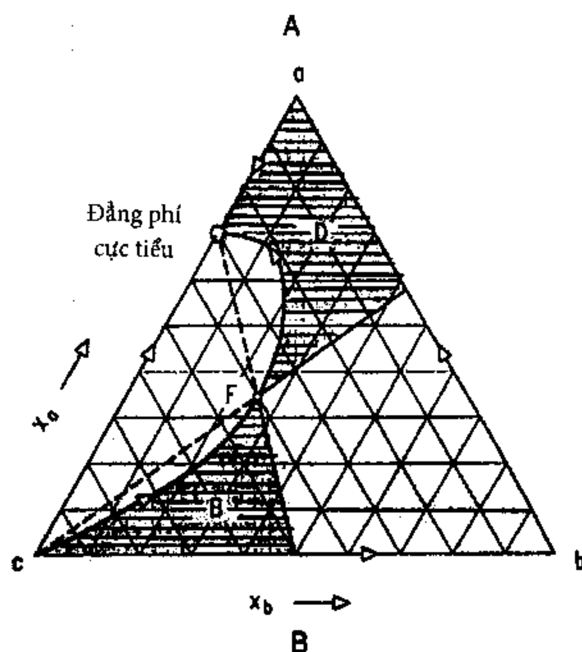
2 – Nếu trong hệ có ít nhất hai điểm bắt đầu hoặc hai điểm kết thúc của các đường chưng cất thì trong hệ sẽ luôn tồn tại đường biên giới chưng cất và vì vậy nếu chỉ bằng phương pháp chưng cất sẽ không thể vượt qua được đường biên giới chưng cất này.

Một số ngoại lệ của quy tắc trên:

Trường hợp 1: Như trên hình 3.22, điểm bắt đầu và điểm kết thúc của các đường chưng cất đều cùng nằm trên một cạnh của tam giác và đường chưng cất phía ngoài cùng đi ngay sát hai đỉnh của tam giác. Trong trường hợp này sẽ tồn tại một đường thẳng đi qua điểm *F* và cắt các đường chưng cất về hai phía của một góc (ở đây là góc a).



Hình 3.22. Vùng tách của hỗn hợp ba cấu tử có đẳng phí cực tiểu hai cấu tử a–c.
Cấu tử tinh khiết a có thể nhận được ngay cả khi đỉnh a không phải là điểm kết thúc của các đường chưng cất
A – Xác định nồng độ có thể của hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy.



Hình 3.22 (tiếp theo)
B – Vùng chưng cất (vùng gạch – gạch).

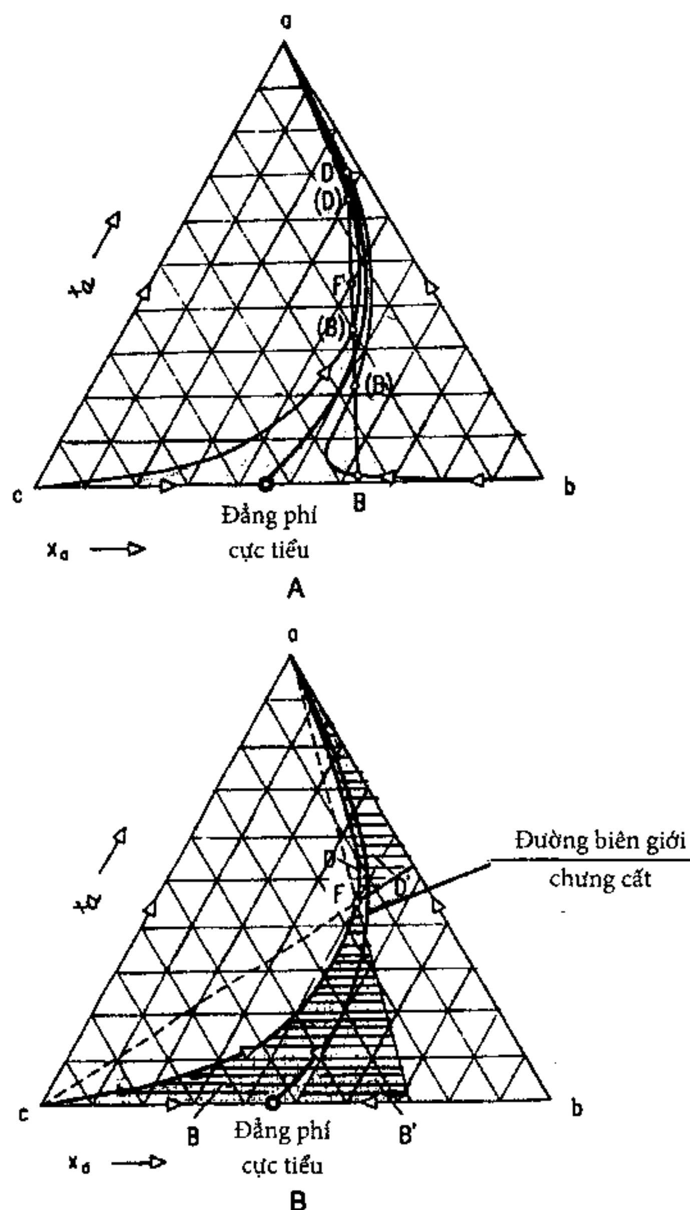
Ở điều kiện đặc biệt như trên, cấu tử *a* tinh khiết có thể tách được từ hỗn hợp ba cấu tử mặc dù đỉnh *a* không phải là điểm bắt đầu hoặc điểm kết thúc của đường chưng cất. Thậm chí ngay cả cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *b* cũng có thể tách được nếu hỗn hợp đầu chỉ chứa một lượng nhỏ cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c* (điểm *F* nằm gần đỉnh b).

Trường hợp 2:

Nếu điểm *F* nằm trong vùng lõm của đường biên giới chưng cất thì đường thẳng qua *F* có thể tạo thành dây cung với đường chưng cất với hai điểm đầu và cuối của dây cung này nằm về phía bên kia của đường biên giới chưng cất. Trong trường hợp đặc biệt này, đường biên giới chưng cất không tạo thành rào cản đối với quá trình chưng cất. Vùng phân tách (vùng chưng cất) khi đó nằm về cả hai phía của đường biên giới chưng cất (hình 3.23).

Trường hợp đặc biệt này rất quan trọng và thường xuyên được ứng dụng trong quá trình chưng cất trong công nghiệp.

Đường biên giới chưng cất thường là thung lũng hoặc sống núi trên bề mặt nhiệt độ sôi (hình 1.8). Cả hai trường hợp của đường biên giới chưng cất trên đều tạo thành rào cản không thể vượt qua được bằng phương pháp chưng cất ở chế độ hồi lưu lỏng hoàn toàn ($R_L \to \infty$) hoặc hồi lưu hơi toàn phần ($R_G \to \infty$).



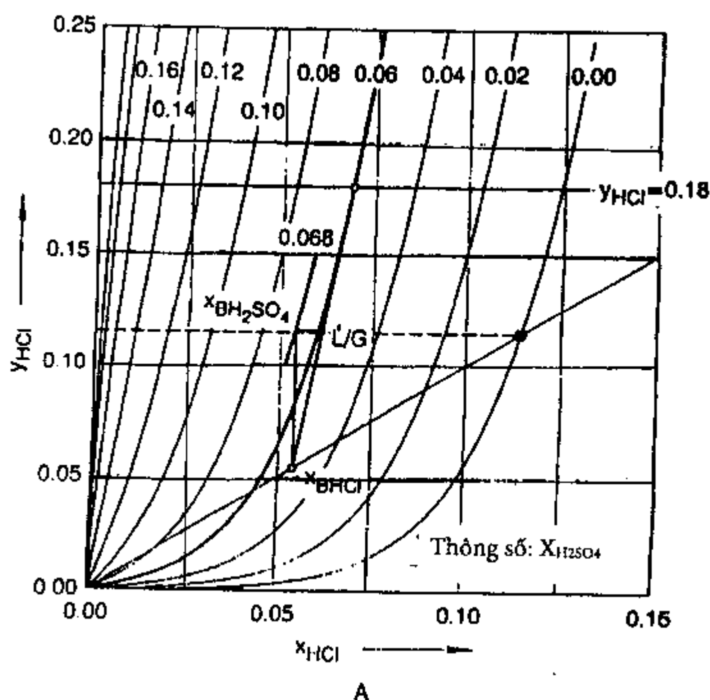
Hình 3.23. Vùng chưng cất của hỗn hợp ba cấu tử (a, b, c) có điểm đẳng phí cực tiểu. Hỗn hợp đầu F nằm về phía lõm của đường biên giới chưng cất

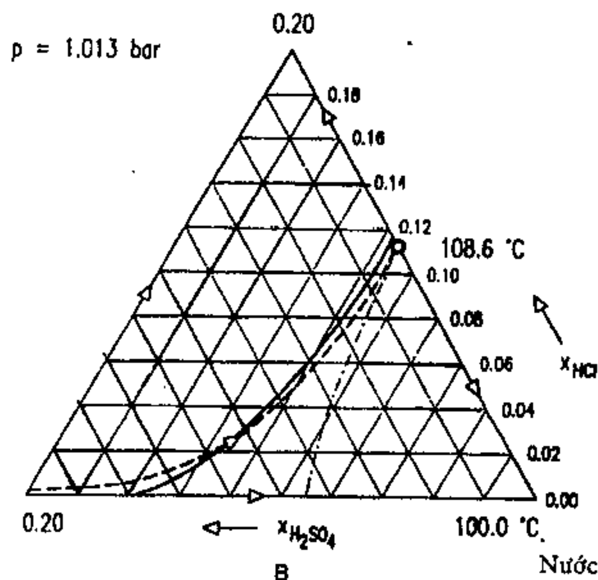
A – Xác định hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy có thể của quá trình tách.

B – Vùng chưng cất (vùng tách: vùng gạch – gạch).

3.3.2.3. Vùng chưng cất ở chế độ hồi lưu hữu hạn

Ở chế độ hồi lưu hữu hạn, hỗn hợp đỉnh *D* và hỗn hợp đáy *B* không nhất thiết phải nằm trên cùng một đường chưng cất. Đường biên giới chưng cất trong trường hợp này không phải là một bariê chắc chắn đối với quá trình chưng cất. Một số tác giả cho rằng, khi chỉ số hồi lưu nhỏ, biên giới cho quá trình chưng cất không trùng với đường biên giới chưng cất. Biên giới chưng cất hiệu dụng không chỉ phụ thuộc vào chỉ số hồi lưu mà còn phụ thuộc vào nồng độ hỗn hợp đầu và nồng độ các sản phẩm. Trong trường hợp tổng quát, biên giới chưng cất tại chỉ số hồi lưu hữu hạn chỉ có thể xác định được bằng phương pháp tính lặp rất phiền phức được sử dụng trong thuật toán tính chính xác tháp chưng luyện.





Hình 3.24. Xác định biên giới chưng cất hiệu dụng cho hệ $HCl/H_2O/H_2SO_4$ khi tách sản phẩm đỉnh của tháp chỉ có đoạn chưng với nồng độ HCl 18% mol.

A – Đồ thị McCabe Thiele;

B – Biên giới chưng cất: —— đường biên giới chưng cất; – – – đường biên giới chưng cất hiệu dụng tại chỉ số hơi nhỏ nhất R_{Gmin}; —·—·— đường giả đẳng phí.

Hình 3.24 biểu diễn trường hợp đặc biệt khi trong hệ có một cấu tử không bay hơi: hệ $HCl/H_2O/H_2SO_4$ với pha hơi chỉ chứa HCl và H_2O và không chứa H_2SO_4. Cho hệ trên, phân bố nồng độ của các cấu tử có thể xác định được bằng đồ thị McCabe – Thiele tương tự như cho trường hợp hỗn hợp hai cấu tử. Ở đây giả thiết hỗn hợp có 18% mol HCl (31% khối lượng) được lấy ra làm sản phẩm đỉnh của tháp chỉ có đoạn chưng.

Nồng độ của axít sunphuaríc $x_{H_2SO_4}$ có thể coi gần đúng là không đổi trong tháp. Tuy nhiên nồng độ $x_{H_2SO_4}$ trong bình chưng sẽ thay đổi đáng kể do một phần chất lỏng bay hơi. Nồng độ axít sunphuaric ở dưới đáy sẽ cao hơn ở trong tháp. Cân bằng vật chất theo cấu tử axít sunphuaríc:

$$x_{BH_2SO_4} = \frac{L/G}{L/G-1} . x_{H_2SO_4} \tag{3.60}$$

Ở đây: L/G – hệ số góc của đường làm việc trên đồ thị McCabe – Thiele.

Tại chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\min}$ hệ số góc được xác định bằng cách kéo dài đường tiếp tuyến với đường cân bằng pha tại giá trị $y_{HCl} = 18\%\ mol$ (hình 3.24A). Giao điểm của đường tiếp tuyến với đường chéo sẽ cho nồng độ của HCl trong hỗn hợp đáy x_{BHCl}.

Trên đồ thị tam giác, đường biên giới hiệu dụng được dựng bằng cách xác định một số điểm có tọa độ ($x_{BHCl}, x_{BH_2SO_4}$) cho một số giá trị của nồng độ axít sunphuaríc. Trên đồ thị McCabe – Thiele, đường biên giới chưng cất được biểu diễn bằng các điểm cắt nhau của đường thẳng $y_{HCl} = (y_{HCl})_{\text{đẳng phí}}$ với các đường cân bằng pha (đường gạch – gạch) (hình 3.24B).

Trên đồ thị tam giác, đường biên giới chưng cất và đường biên giới hiệu dụng rất gần nhau. Khoảng cách lớn nhất giữa hai đường này << 1% mol HCl. Tuy nhiên, một đặc điểm rất quan trọng của đường biên hiệu dụng là nó đi qua điểm có nồng độ $X_{HCl} = 0$ và $X_{H_2SO_4} \approx 15,8\%\ mol$ (50% KL) trong khi đường biên giới chưng cất lại chỉ tiệm cận đến giá trị $X_{HCl} = 0$.

Ở đây, đường biên giới chưng cất sẽ tạo điều kiện dễ dàng và thuận lợi cho việc xác định gần đúng đường biên giới chưng cất hiệu dụng.

Như vậy, tại bước đầu tiên của quá trình thiết kế sẽ tiến hành xác định các vùng chưng cất ở chế độ hồi lưu toàn phần. Tuy nhiên cũng cần phải biết rằng, vùng tách hiệu quả có thể ít nhiều sẽ khác vùng chưng cất xác định ở trên. Trong quá trình chi tiết hoá công nghệ, đường biên giới chưng cất hiệu dụng sẽ được xác định bằng phương pháp mô phỏng chính xác tháp và từ đó có thể đưa ra đánh giá xem liệu các chiến lược làm việc khác nhau của tháp có cho phép đơn giản hóa quá trình hay không.

3.3.2.4. Khả năng nhận sản phẩm tinh khiết

Trong đại đa số trường hợp, tách hỗn hợp lỏng bằng phương pháp chưng cất có thể nhận được các sản phẩm tinh khiết. Phương pháp đơn giản trình bày dưới đây sẽ cho phép chỉ ra được cấu tử nào của hỗn hợp lỏng có thể tách ra được hoặc ở dạng sản phẩm đỉnh hoặc ở dạng sản phẩm đáy chỉ bằng duy nhất một phương pháp chưng cất.

Cơ sở của phương pháp xác định nhanh khả năng tách các cấu tử ở dạng tinh khiết này chính là các thông tin về nhiệt độ sôi của các cấu tử (nhiệt độ sôi thấp, sôi trung gian hoặc sôi cao) và các thông tin về nồng độ và nhiệt độ sôi của các hỗn hợp đẳng phí hai cấu tử tạo thành trong hệ. Các thông tin trên được thể hiện trên đồ thị tam giác với cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* ở trên đỉnh, cấu tử *b* có nhiệt độ sôi trung gian ở đỉnh đáy bên phải và cấu tử *c* có nhiệt độ sôi cao ở đỉnh đáy bên trái. Vị trí và kiểu của các hỗn hợp đẳng phí (cực đại hoặc cực tiểu) cũng sẽ được thể hiện trên đồ thị tam giác (hình 3.25). Tiếp theo, chiều giảm nhiệt độ sôi cũng sẽ được chỉ ra trên các cạnh của đồ thị tam giác bằng các mũi tên.

Nếu như các mũi tên trên hai cạnh của một đỉnh tam giác đều có hướng xuất phát từ đỉnh này, thì đỉnh này chính là điểm xuất phát của các đường chưng cất (điểm píc trên bề mặt nhiệt độ sôi) và cấu tử tương ứng với đỉnh này có khả năng tách được ở dạng tinh khiết chỉ bằng một phương pháp chưng cất và ở dạng sản phẩm đáy tháp. Trong trường hợp các mũi tên trên hai cạnh của một đỉnh của tam giác đều có hướng hướng vào đỉnh này, thì đỉnh này sẽ là điểm kết thúc của các đường chưng cất (điểm lõm trên bề mặt nhiệt độ sôi) và cấu tử tương ứng với đỉnh này sẽ có khả năng tách được ở dạng tinh khiết chỉ bằng một phương pháp chưng cất và ở dạng sản phẩm đỉnh tháp. Trong trường hợp tại một đỉnh nào đó của đồ thị tam giác, một mũi tên trên một cạnh có hướng đi vào còn mũi tên trên cạnh kia lại có hướng đi ra, thì đỉnh này sẽ không phải là điểm xuất phát và cũng không phải là điểm kết thúc của các đường chưng cất. Cấu tử tương ứng với đỉnh này, trong đại đa số các trường hợp, không thể tách được ở dạng tinh khiết từ hỗn hợp ba cấu tử chỉ bằng duy nhất phương pháp chưng cất (xem hàng cuối cùng trên hình 3.25).

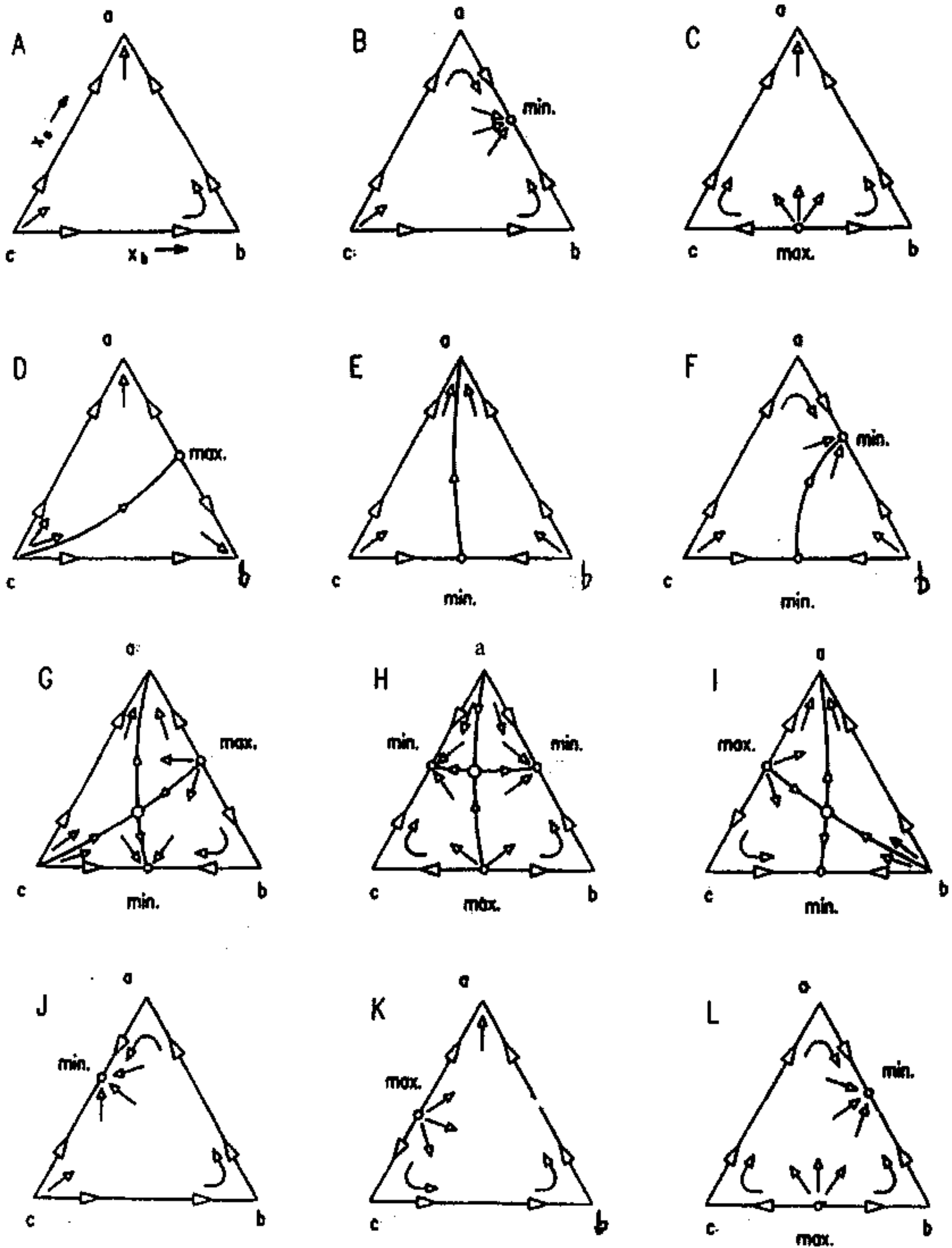
Phương pháp trình bày ở trên được thể hiện trên các hình từ 3.25A đến 3.25L. Đối với hỗn hợp không có điểm đẳng phí (trường hợp A) chỉ có cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a*, và cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c* là các điểm kết thúc và điểm bắt đầu của các đường chưng cất (các cấu tử này có thể tách được ở dạng tinh khiết chỉ cần duy nhất một phương pháp chưng cất: cấu tử *a* ở dạng hỗn hợp đỉnh tháp và cấu tử *c* ở dạng hỗn hợp đáy tháp). Cho trường hợp *A*, có thể dễ dàng phác thảo được đường đi của các đường chưng cất và tại góc b trên đồ thị tam giác các đường chưng cất có độ cong rất lớn. Đối với trường hợp *B* (hệ có điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử *a* – *b*), sẽ chỉ có một cấu tử *c* có khả năng tách được ở dạng tinh khiết chỉ bằng một phương pháp chưng cất (ở dạng sản phẩm đáy tháp). Cho các hệ *E* và *H*, khả năng tách các cấu tử ở dạng tinh khiết cũng tương tự như cho hệ *B*. Đối với các hệ *A*, *D*, *F*, *G* và *I* hai cấu tử sẽ có khả năng tách được ở dạng tinh khiết. Các hệ có ba điểm đẳng phí hai cấu tử (cùng loại cực đại hoặc cực tiểu) sẽ có khả năng tách được cả ba cấu tử ở dạng tinh khiết khi sử dụng chỉ duy nhất một phương pháp chưng cất.

Nếu trong hệ có ít nhất hai điểm kết thúc (hoặc có ít nhất hai điểm xuất phát) của các đường chưng cất, thì trong hệ sẽ luôn tồn tại các đường biên giới chưng cất. Do các đường biên giới chưng cất luôn chạy giữa các píc nhiệt độ sôi (hoặc giữa các điểm lõm của nhiệt độ sôi) nên trên đồ thị tam giác sẽ dễ dàng phác thảo được đường đi gần đúng của các đường biên giới chưng cất. Trong các hệ từ *G* tới *I* (hình 3.25) sẽ xuất hiện hai đường biên giới chưng cất (một kiểu sống núi, một kiểu thung lũng) và tại giao điểm của hai đường biên giới chưng cất kiểu trên sẽ là điểm đẳng phí ba cấu tử kiểu yên ngựa.

Các hệ từ *J* đến *L* trên hình 3.25 là các trường hợp đặc biệt. Ở các hệ này, các điểm xuất phát và các điểm kết thúc của các đường chưng cất đều rất gần nhau, vì vậy các đường chưng cất đều có độ cong rất lớn ở tại hai góc của tam giác. Khi kẻ đường thẳng đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu *F* trên đồ thị tam giác thì dây cung của đường chưng cất (do đường thẳng này tạo thành) sẽ cắt đường chưng cất tại các điểm biểu diễn sản phẩm đỉnh và sản phẩm đáy và các sản phẩm này hầu như sẽ là các cấu tử tinh khiết (cấu tử *a* và *b* của hệ *J*, cấu tử *b* và *c* của hệ *K*, cấu tử *b* và c của hệ *L*). Ở các điều kiện làm việc như trên, nhiệt độ sôi của các sản phẩm đỉnh cũng như của các sản phẩm đáy đều không phải là các giá trị cực trị (cực đại hoặc cực tiểu) nên việc điều khiển tháp có thể sẽ gặp khó khăn.

Phương pháp xác định nhanh khả năng tách các sản phẩm tinh khiết ở đỉnh và đáy tháp sẽ rất có ích trong thiết kế các quá trình công nghệ. Các kết quả nhận được bằng phương pháp trên trong nhiều

trường hợp gây rất nhiều bất ngờ. Ví dụ, đối với hệ *H* trên hình 3.25 chỉ có cấu tử a có nhiệt độ sôi thấp nhất có khả năng tách được ở dạng tinh khiết trong một tháp chưng cất, nhưng thật đáng ngạc nhiên lại ở dạng sản phẩm đáy tháp. Bằng kỹ thuật mô tả ở trên, có thể dễ dàng chọn được trình tự tách các cấu tử tinh khiết từ một hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử.



Hình 3.25. Xác định khả năng tách các sản phẩm tinh khiết chỉ bằng duy nhất một tháp chưng cất

3.3.3. Chưng cất hỗn hợp ba cấu tử tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất

Trong công nghiệp, các tháp chưng luyện thường được ưu tiên làm việc với chỉ số hồi lưu R_L nhỏ nhằm giảm tiêu hao năng lượng. Vì vậy, chưng luyện với chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{L\,min}$ là trường hợp đặc biệt cần được quan tâm. Năm 1948 Underwood đã đưa ra phương pháp xác định chỉ số hồi lưu nhỏ nhất cho các dung dịch lý tưởng với hệ số bay hơi tương đối α_{iK} là hằng số. Theo phương pháp của Underwood, để tìm $R_{L\,min}$ cần phải sử dụng phương pháp tính lặp. Dưới đây sẽ đưa ra phương pháp tính trực tiếp chỉ số hồi lưu nhỏ nhất và phương pháp này có thể ứng dụng được cho cả các hệ dung dịch không lý tưởng.

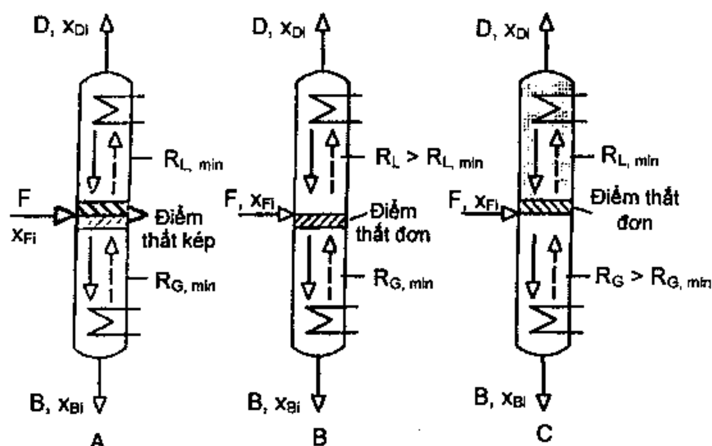
Chưng luyện với chỉ số hồi lưu $R_{L\,min}$ hoặc chỉ số hơi $R_{G\,min}$ được đặc trưng bởi sự tồn tại điểm thắt ở trong tháp (điểm cắt nhau giữa đường làm việc và đường cân bằng pha tại $R_{L\,min}$). Tại điểm thắt, hơi sẽ ở trạng thái cân bằng pha với lỏng và kết quả là tốc độ chuyển khối giữa hai pha sẽ bằng không. Để tiến tới điểm thắt cần phải có số bậc cân bằng n của tháp tiến tới vô cùng. Trong chưng luyện hai cấu tử tồn tại điểm thắt kép ở cả ngay phía trên và phía dưới điểm tiếp liệu (trừ các trường hợp khi xuất hiện các điểm thắt kiểu tiếp tuyến). Trong trường hợp hệ ba cấu tử và nhiều cấu tử, các tình huống xuất hiện điểm thắt sẽ phức tạp hơn. Dưới đây sẽ xét các điểm thắt với hai giả thiết sau:

- Tỷ số L/G (hệ số góc của đường làm việc) trong từng đoạn của tháp là hằng số.
- Điểm thắt kiểu tiếp tuyến sẽ không được xem xét trong phần này.

3.3.3.1. Các điểm thắt trong chưng cất hỗn hợp ba cấu tử

Theo kiểu điểm thắt trong chưng luyện sẽ phân biệt ba loại quá trình tách hỗn hợp ba cấu tử và nhiều cấu tử.

Loại 1 (Tách ưu tiên): Ở đây, trước tiên sẽ tách cấu tử có nhiệt độ sôi thấp và cấu tử có nhiệt độ sôi cao. Cấu tử có nhiệt độ trung gian sẽ xuất hiện cả trong sản phẩm đỉnh lẫn sản phẩm đáy. Ở loại tách này, điểm thắt kép tồn tại ngay cả phía trên và phía dưới điểm tiếp liệu. Nồng độ tại điểm thắt x_{pi} bằng nồng độ tại điểm tiếp liệu x_{Fi} (dòng tiếp liệu ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ sôi). Khi đó, đoạn luyện và đoạn chưng của tháp đều làm việc với chỉ số hồi lưu lỏng nhỏ nhất $R_{L\,min}$ và chỉ số hơi nhỏ nhất $R_{G\,min}$. Trường hợp này tương tự như trong chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử.



Hình 3.26. Vị trí của các điểm thắt và các phương thức làm việc của tháp chưng luyện ở chế độ hồi lưu lỏng R_{Lmin} và chỉ số hơi nhỏ nhất R_{Gmin}

Loại 2: Ở loại tách này, sản phẩm đỉnh được lấy ra sẽ giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a*. Đoạn luyện của tháp sẽ làm việc với chỉ số hồi lưu lỏng tăng cường ($R_L > R_{L\ min}$) để có thể cho sản phẩm đỉnh tinh khiết. Trong khi đó, đoạn chưng sẽ làm việc với chỉ số hơi nhỏ nhất $R_{G\ min}$. Như vậy, ở đây chỉ có một điểm thắt đơn trong đoạn chưng và ở ngay phía dưới điểm tiếp liệu. Tuy nhiên, nồng độ tại điểm thắt sẽ khác nồng độ của hỗn hợp đầu.

Loại 3: Ở loại tách này, sản phẩm đáy giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao (c) hơn so với trong trường hợp tách ưu tiên. Để nhận được sản phẩm đáy có độ sạch cao hơn, đoạn chưng sẽ làm việc với chỉ số hơi được tăng cường ($R_G > R_{G\ min}$). Trong khi đó, đoạn luyện của tháp sẽ làm việc với chỉ số hồi lưu lỏng nhỏ nhất $R_{L\ min}$. Trong trường hợp này chỉ tồn tại duy nhất một điểm thắt trong đoạn luyện và ở ngay phía trên điểm tiếp liệu. Nồng độ tại điểm thắt cũng sẽ khác nồng độ của hỗn hợp đầu.

3.3.3.1.1. Tách ưu tiên

Trong tháp chưng luyện ba cấu tử ở phương thức tách ưu tiên, có thể dùng trực tiếp các công thức dùng để xác định chỉ số hồi lưu tối thiểu cho trường hợp hỗn hợp hai cấu tử để xác định chỉ số hồi lưu tối thiểu cho trường hợp chưng luyện ba cấu tử. Vì vậy, công thức (3.31) áp dụng cho cấu tử *i* của hỗn hợp sẽ có dạng:

$$R_{L\min} = \frac{x_{Di} - y^*_{Fi}}{y^*_{Fi} - x^*_{Fi}} \qquad (3.61)$$

Phương trình trên là hệ gồm 3 phương trình tuyến tính áp dụng cho các cấu tử *a, b* và *c*. Ví dụ cho cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất *c* ($i = c$) sẽ có phương trình:

$$R_{L\min} = \frac{x_{Dc} - y^*_{Fc}}{y^*_{Fc} - x^*_{Fc}} \qquad (3.62)$$

Theo phương trình (3.61), nồng độ cấu tử a và b trong sản phẩm đỉnh được xác định bằng các công thức:

$$\begin{aligned} x_{Da} &= R_{L\min}\left(y^*_{Fa} - x^*_{Fa}\right) + y^*_{Fa} \\ x_{Db} &= R_{L\min}\left(y^*_{Fb} - x^*_{Fb}\right) + y^*_{Fb} \end{aligned} \qquad (3.63)$$

Trên đồ thị tam giác, các phương trình trên biểu diễn một đường thẳng đi qua x^*_{Fi} và y^*_{Fi} và các điểm *F* và điểm *D* phải nằm trên đường thẳng này.

Chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\min} = (G/B)_{\min}$ cũng được xác định một cách tương tự. Từ phương trình xác định $R_{G\ min}$ cho chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử (phương trình 3.39):

$$R_{G\min} = \frac{x^*_F - x_B}{y^*_F - x^*_F}$$

Rút ra được phương trình xác định $R_{G\ min}$ cho chưng luyện ba cấu tử:

$$R_{G\min} = \frac{x^*_{Fi} - x_{Bi}}{y^*_{Fi} - x^*_{Fi}} \qquad (3.64)$$

Áp dụng phương trình trên cho ba cấu tử a, b và c sẽ được ba phương trình tuyến tính. Ví dụ, cho cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất a:

$$R_{G\min} = \frac{x^*_{Fa} - x_{Ba}}{y^*_{Fa} - x^*_{Fa}} \quad \rightarrow \quad x_{Ba} = -R_{G\min}\left(y^*_{Fa} - x^*_{Fa}\right) + x^*_{Fa} \tag{3.65}$$

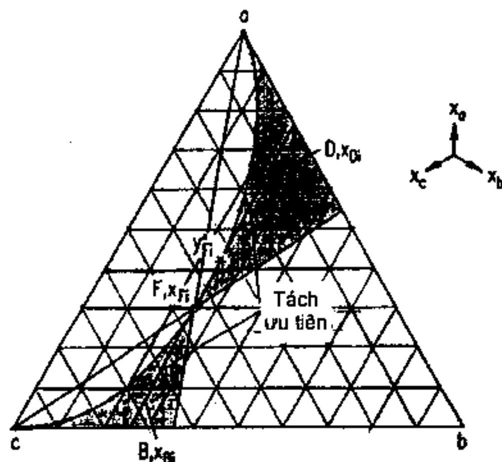
Cho các cấu tử b và c, phương trình trên cũng có thể viết ở dạng tương tự:

$$\begin{aligned} x_{Bb} &= -R_{G\min}\left(y^*_{Fb} - x^*_{Fb}\right) + x^*_{Fb} \\ x_{Bc} &= -R_{G\min}\left(y^*_{Fc} - x^*_{Fc}\right) + x^*_{Fc} \end{aligned} \tag{3.66}$$

Các phương trình trên cũng biểu diễn một đường thẳng đi qua x^*_{Fi} và y^*_{Fi}. Như vậy, cả hai sản phẩm D và B cùng nằm trên đường thẳng đi qua điểm F. Điều này phù hợp với các phương trình cân bằng vật chất của tháp chưng luyện (phương trình 3.56).

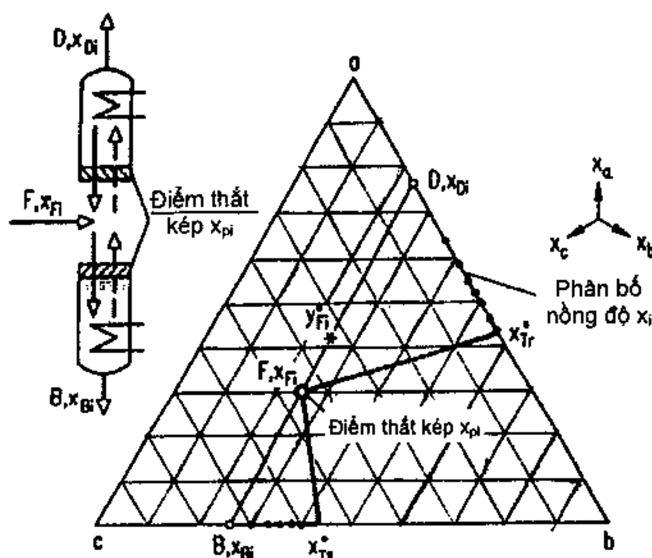
Nếu hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng sôi thì $x^*_{Fa} = x_{Fa}$ (phương trình 3.36) và quá trình tách ưu tiên sẽ được xác định bởi đường thẳng đi qua điểm có tọa độ là nồng độ hỗn hợp đầu x_{Fi} và nồng độ y^*_{Fi} cân bằng với x_{Fi} (hình 3.27). Nếu hỗn hợp đầu là hơi bão hòa thì nồng độ x^*_{Fa} sẽ là nồng độ cân bằng với nồng độ hơi y_{Fa}. Các nồng độ này sẽ là điểm kế tiếp nhau trên đường chưng cất đi qua điểm tiếp liệu F.

Khi tháp chưng luyện làm việc tại chỉ số hồi lưu tối thiểu $R_{L\min}$ và chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\min}$ với các điểm thắt tại điểm tiếp liệu, thì vùng tách hỗn hợp ba cấu tử sẽ co về một đường thẳng nằm trong vùng tách của chế độ hồi lưu hoàn toàn. Loại đặc biệt của quá trình tách này sẽ được gọi là tách ưu tiên và được hiểu theo nghĩa sau: Quá trình tách đặc biệt này đại diện cho một quá trình chắc chắn là tự nhiên và được ưu tiên vì quá trình tách đạt được với lượng năng lượng tiêu hao nhỏ nhất trong một tháp vô cùng cao. Ở đây, chỉ số hồi lưu có giá trị nhỏ nhất trong tất cả các giá trị có thể của hệ ba cấu tử. Tách ưu tiên là một loại tách rất quan trọng. Như sẽ đề cập tới trong các phần sau, trong nhiều trường hợp, tách ưu tiên là lộ trình thuận lợi nhất để tách hỗn hợp ba cấu tử.



Hình 3.27. Quá trình tách ưu tiên hỗn hợp ba cấu tử tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{L\min}$

Cả hai sản phẩm của quá trình tách D và B chỉ có thể nằm trên đường thẳng đi qua x_{Fi} và y^*_{Fi} (hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng lỏng sôi). Vì vậy, vùng tách của quá trình tách ưu tiên bị co về dạng một đường thẳng.



Hình 3.28. Phân bố nồng độ của lỏng ở trong tháp của quá trình tách ưu tiên hỗn hợp ba cấu tử tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất R_{Lmin}.

Các đặc trưng quan trọng nhất của quá trình sẽ là các điểm chuyển tiếp x_{TR} và x_{TS};
—— Cân bằng vật chất của toàn tháp; — · — · — Phân bố nồng độ của lỏng ở trong tháp.

Phân bố nồng độ lỏng ở trong tháp được thể hiện trên hình 3.28 cho trường hợp tách rõ nét (khi đó không có cấu tử *c* trong hỗn hợp đỉnh và không có cấu tử *a* trong hỗn hợp đáy) cho hỗn hợp lý tưởng.

Từ vị trí tiếp liệu lên phía trên (đoạn luyện), cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c* được tách trước tiên ra khỏi pha hơi. Đường phân bố nồng độ sẽ đạt tới cạnh bên phải của đồ thị tam giác tại điểm x_{TR}^* và tại đây hỗn hợp ba cấu tử trở thành hỗn hợp hai cấu tử. Từ điểm này đi lên phía trên cấu tử có nhiệt độ sôi trung bình *b* (bây giờ là nhiệt độ sôi cao nhất) bắt đầu được tách ra khỏi hỗn hợp.

Từ vị trí tiếp liệu xuống dưới cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất *a* sẽ được tách trước tiên (nhưng không phải là duy nhất) ra khỏi hỗn hợp lỏng. Phân bố nồng độ sẽ đạt được cạnh đáy của đồ thị tam giác tại điểm x_{TS}^*. Từ điểm này trở đi, cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *b* sẽ được tách ra khỏi hỗn hợp lỏng cho tới khi đạt được nồng độ x_{Bi} của hỗn hợp đáy.

Như vậy, cho quá trình tách ưu tiên, phân bố nồng độ của lỏng bên trong tháp được đặc trưng bởi điểm thắt kép ngay tại vị trí tiếp liệu và trong trường hợp tách rõ nét quá trình này còn được đặc trưng bởi các điểm chuyển tiếp x_{TR}^* và x_{TS}^*.

Nồng độ tại các điểm chuyển tiếp sẽ dễ dàng xác định được trên đồ thị McCabe–Thiele cho cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* và nhiệt độ sôi cao *c*. Đây chính là giao điểm của đường làm việc của quá trình tách ưu tiên với đường cân bằng pha của hỗn hợp hai cấu tử *a* – *b* (hình 3.29) và của hỗn hợp hai cấu tử *b* – *c* (hình 3.30).

3.3.3.1.2. Hệ lý tưởng

Đối với các hệ lý tưởng, quan hệ giữa nồng độ x_{Fi} và nồng độ cân bằng y^*_{Fi} có thể biểu diễn ở dạng tổng quát, sau đó được đưa vào công thức (3.61) và (3.64) và dùng để xác định $R_{L\,min}$ và $R_{G\,min}$.

Cho trường hợp tách rõ nét trong đoạn luyện khi $x_{Dc} = 0$, phương trình dùng để xác định $R_{L\,min}$ có dạng:

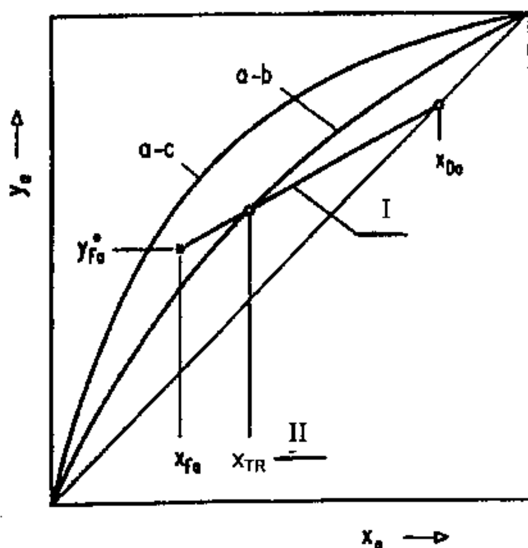
$$R_{L\min} = \frac{1}{(\alpha_{ac}-1).x^*_{Fa} + (\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}} \tag{3.67}$$

Khi đó phương trình (3.63) dùng để tính x_{Da} và x_{Db} có dạng:

$$\begin{aligned} x_{Da} &= \frac{(\alpha_{ac}-1)x^*_{Fa}}{(\alpha_{ac}-1).x^*_{Fa} + (\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}} \rightarrow x_{Da} = R_{L\min}(\alpha_{ac}-1)x^*_{Fa} \\ x_{Db} &= \frac{(\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}}{(\alpha_{ac}-1).x^*_{Fa} + (\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}} \rightarrow x_{Db} = R_{L\min}(\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb} \end{aligned} \tag{3.68}$$

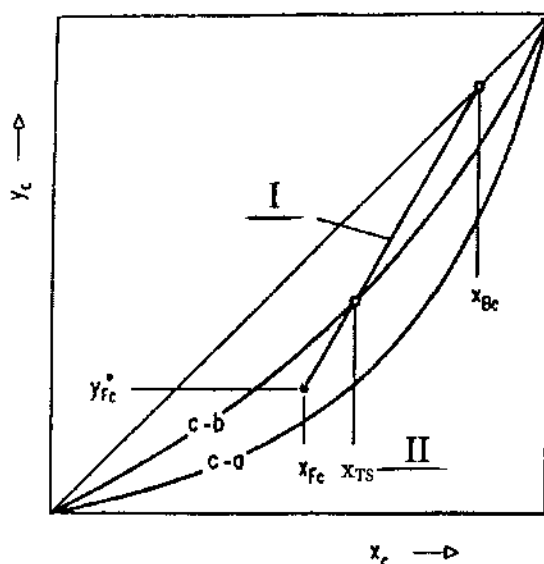
Một cách tương tự có thể nhận được từ phương trình (3.64), phương trình dùng để xác định chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\,min}$ cho trường hợp tách rõ nét trong đoạn chưng ($x_{Ba} = 0$):

$$R_{G\min} = \left[\frac{\alpha_{ac}}{1+(\alpha_{ac}-1).x^*_{Fa} + (\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}} - 1\right]^{-1} \tag{3.69}$$



Hình 3.29. Xác định điểm chuyển tiếp x_{TR} trong đoạn luyện trên đồ thị McCabe – Thiele

I – Tách ưu tiên; II – Điểm chuyển tiếp



Hình 3.30. Xác định điểm chuyển tiếp x_{TS} trong đoạn chưng trên đồ thị McCabe – Thiele
I – Tách ưu tiên; II – Điểm chuyển tiếp

Các phương trình dùng để xác định nồng độ các cấu tử *b* và *c* trong sản phẩm đáy sẽ có dạng:

$$x_{Bb} = \frac{(\alpha_{ac}-1)x^*_{Fa}}{(\alpha_{ac}-1).x^*_{Fa}+(\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}}$$
$$x_{Bc} = \frac{(\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}}{(\alpha_{ac}-1).x^*_{Fa}+(\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}} \quad (3.70)$$

Ở đây, nồng độ x^*_{Fi} được xác định từ giao điểm của phương trình đường *q* (phương trình 3.23b):

$$y = \frac{q_F}{q_F-1}x - \frac{x_F}{q_F-1}$$

với đường cân bằng pha. Trong trường hợp đặc biệt quan trọng khi hỗn hợp đầu là lỏng sôi thì:

$$x^*_{Fi} = x_{Fi} \quad (3.71)$$

Trong một trường hợp đặc biệt khác, khi hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái hơi bão hòa thì:

$$x^*_{Fa} = \frac{y_{Fa}.\alpha^{-1}_{ac}}{1+(\alpha^{-1}_{ac}-1)y_{Fa}+(\alpha^{-1}_{bc}-1)y_{Fb}}$$
$$x^*_{Fb} = \frac{y_{Fb}.\alpha^{-1}_{bc}}{1+(\alpha^{-1}_{ac}-1)y_{Fa}+(\alpha^{-1}_{bc}-1)y_{Fb}} \quad (3.72)$$

Các phương trình (3.67) và (3.69) cho phép xác định trực tiếp chỉ số hồi lưu lỏng $R_{L\,min}$ và chỉ số hồi lưu hơi $R_{G\,min}$ cho trường hợp tách ưu tiên. Các phương trình này cũng cho phép ước tính sơ bộ chỉ số hồi lưu cho các quá trình tách khác của hỗn hợp ba cấu tử.

3.3.3.1.3. Tách cấu tử có nhiệt độ sôi thấp – sản phẩm đỉnh giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp

Quá trình tách ưu tiên được đề cập ở phần trên là trường hợp đặc biệt của tất cả các phương án tách có thể đối với hệ ba cấu tử. Phương án này không cho phép nhận sản phẩm tinh khiết. Trong đại đa số các trường hợp, cấu tử tinh khiết *a* hoặc ít nhất là phân đoạn giàu cấu tử *a* cần được tách ra ở dạng sản phẩm đỉnh. Các phương án tách này là khả thi và để thực hiện các phương án này, chỉ số hồi lưu cũng sẽ phải có giới hạn dưới.

Hình 3.31 biểu diễn phân bố nồng độ lỏng trong tháp chưng luyện được xác định dựa vào mô phỏng chính xác của tháp. Nồng độ cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* trong sản phẩm đỉnh cao hơn so với trường hợp tách ưu tiên. Ở đây cũng xét trường hợp tách rõ nét hỗn hợp ba cấu tử khi trong sản phẩm đỉnh không có cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c* và trong sản phẩm đáy không có cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a*. Đoạn luyện của tháp ở đây làm việc với chỉ số hồi lưu cao hơn so với chỉ số hồi lưu tối thiểu nhằm đạt được sản phẩm đỉnh tinh khiết. Trong phương án tách này có một số hiệu ứng sau đây chưa gặp trong chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử cũng như trong phương án tách ưu tiên của hỗn hợp ba cấu tử:

– Phân bố nồng độ lỏng trong tháp không bao giờ đạt được giá trị nồng độ nồng độ x_{Fi} của hỗn hợp đầu. Vì vậy, việc trộn hỗn hợp đầu ở dạng lỏng sôi với hỗn hợp lỏng trên đĩa tiếp liệu sẽ tạo ra bước nhảy nồng độ.

– Phân bố nồng độ ở ngay phía trên điểm tiếp liệu trùng với phân bố nồng độ trong phương án tách ưu tiên (hình 3.28) và vị trí của điểm chuyển tiếp x_{TR} sẽ không thay đổi.

– Trong tháp tồn tại một điểm thắt đơn ở ngay phía dưới của điểm tiếp liệu. Nồng độ tại điểm thắt khác nồng độ của hỗn hợp đầu. Điểm thắt nằm trên đường nối điểm chuyển tiếp x_{TR} và điểm hỗn hợp đầu x_{Fi}.

– Đoạn chưng của tháp làm việc tại chỉ số hơi tối thiểu, trong khi đó đoạn luyện của tháp làm việc ở chế độ hồi lưu lỏng lớn hơn $R_{L\min}$. Dòng lỏng đi vào đoạn chưng của tháp là hỗn hợp của dòng lỏng đi từ đoạn luyện xuống với dòng hỗn hợp lỏng đầu. Nồng độ của hỗn hợp lỏng này chính là nồng độ tại điểm thắt.

3.3.3.1.4. Tách cấu tử có nhiệt độ sôi cao – sản phẩm đáy giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao

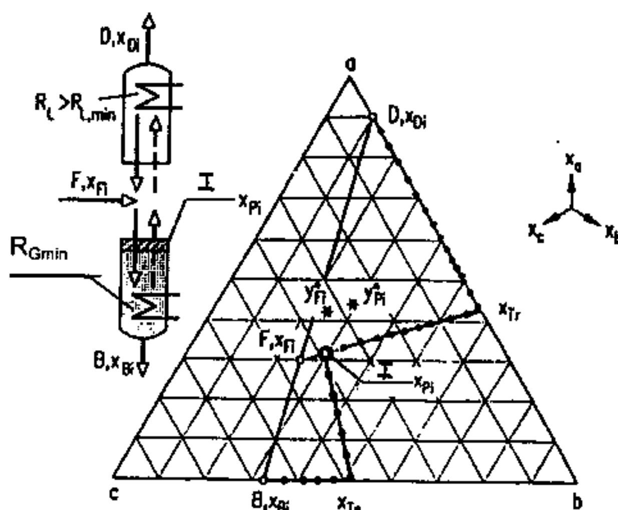
Như đã biết, sản phẩm đáy giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao (thậm chí ở dạng cấu tử *c* tinh khiết) có thể tách được ra khỏi hỗn hợp ba cấu tử. Để có thể thực hiện được phương án tách này cần phải tăng cường chỉ số hơi. Phân bố nồng độ của lỏng của phương án tách này được biểu diễn trên đồ thị tam giác (hình 3.32). Trong trường hợp này sẽ có một số hiệu ứng đáng chú ý sau:

– Phân bố nồng độ trong tháp luôn khác nồng độ trong hỗn hợp đầu x_{Fi}. Ở trường hợp này cũng như ở trường hợp đã xét ở trên, sẽ có bước nhảy nồng độ do có sự trộn dòng lỏng đầu với dòng lỏng trên đĩa tiếp liệu.

– Phân bố nồng độ ở ngay phía dưới điểm tiếp liệu giống với phân bố nồng độ trong phương án tách ưu tiên (hình 3.28). Vị trí của điểm chuyển tiếp x_{TS} cũng giống như trong phương án tách ưu tiên.

– Trong tháp tồn tại một điểm thắt đơn ở ngay phía trên điểm tiếp liệu. Nồng độ tại điểm thắt x_{pi} khác nồng độ tại điểm tiếp liệu x_{Fi}. Điểm thắt sẽ nằm trên đường nối điểm chuyển tiếp x_{TS} với điểm tiếp liệu x_{Fi}.

– Đoạn luyện của tháp làm việc tại chỉ số hồi lưu $R_{L\min}$, trong khi đó, đoạn chưng làm việc tại chỉ số hơi lớn hơn $R_{G\min}$. Dòng hơi đi vào đoạn luyện có nồng độ bằng nồng độ cân bằng pha với nồng độ tại điểm thắt x_{pi}.



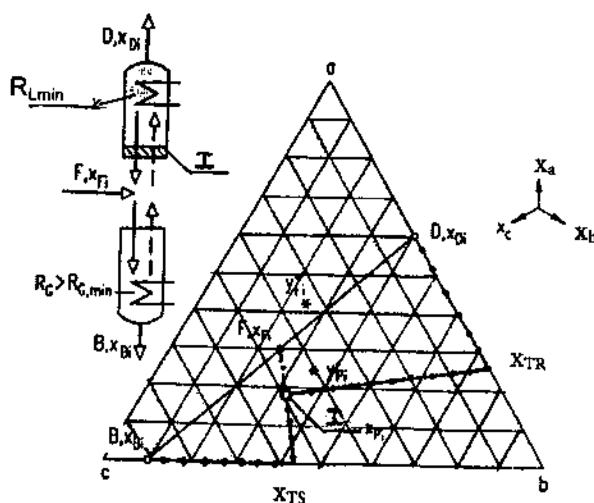
Hình 3.31. Tách sản phẩm đỉnh giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a từ hỗn hợp ba cấu tử tại chỉ số hơi nhỏ nhất $R_{G\min}$ trong trường hợp chỉ có điểm thắt đơn ở ngay phía dưới đĩa tiếp liệu

――― Đường cân bằng vật chất của tháp

●–●–●–● Đường phân bố nồng độ lỏng trong tháp

–·–·– Đường hỗn hợp tại điểm tiếp liệu

I – Điểm thắt đơn



Hình 3.32. Tách hỗn hợp đáy giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao c từ hỗn hợp ba cấu tử tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{L\min}$ trong trường hợp chỉ có điểm thắt đơn ở ngay phía trên điểm tiếp liệu

I – Điểm thắt đơn

3.3.3.2. Xác định vị trí điểm thắt

Trong phương án tách ưu tiên, nồng độ tại điểm thắt bằng nồng độ trong hỗn hợp đầu (như trong chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử). Tuy nhiên, trong trường hợp tổng quát của chưng luyện ba cấu tử, nồng độ tại điểm thắt khác nồng độ trong hỗn hợp đầu. Để xác định nồng độ tại điểm thắt có thể sử dụng đặc điểm sau đây của điểm thắt: điểm thắt luôn nằm trên đường nối điểm chuyển tiếp x_T với điểm hỗn hợp đầu x_F. Đường này sẽ do phân bố nồng độ ở ngay phía trên hoặc ngay phía dưới điểm tiếp liệu quyết định. Như đã chỉ ra trên hình 3.28, 3.31 và 3.32, đoạn đường phân bố nồng độ này cho phương án tách ưu tiên, phương án tách cấu tử có nhiệt độ sôi thấp và phương án tách cấu tử có nhiệt độ cao là như nhau. Đây là điều khá ngạc nhiên vì các phương án trên làm việc tại các chỉ số hồi lưu lỏng R_L và chỉ số hơi R_G khác nhau.

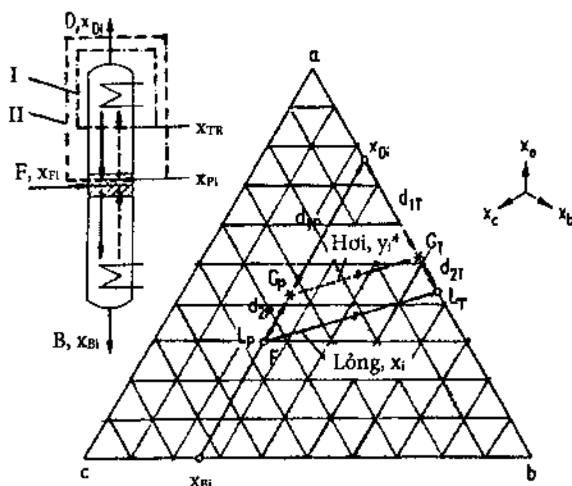
Cho các trường hợp tách rõ nét, phân bố nồng độ ở trong tháp có ba điểm đáng chú ý: Điểm thắt x_{pi}, điểm chuyển tiếp x_{TR} trong đoạn luyện và điểm chuyển tiếp x_{TS} trong đoạn chưng. Tại điểm thắt cả ba cấu tử trong lỏng và trong hơi đều ở trạng thái cân bằng pha. Tại điểm chuyển tiếp trong đoạn luyện x_{TR}, nồng độ trong pha hơi và pha lỏng của hai cấu tử *a* và *b* ở trạng thái cân bằng pha (điều này không đúng cho cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c* và tại điểm chuyển tiếp x_{TR} trong hỗn hợp luôn có một lượng nhỏ cấu tử *c*). Một cách tương tự tại điểm chuyển tiếp x_{TS} của đoạn chưng, nồng độ trong pha lỏng và pha hơi của hai cấu tử *b* và *c* ở trạng thái cân bằng pha (điều này không đúng cho cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a*).

Trên đồ thị tam giác, cho điểm chuyển tiếp, theo quy tắc đòn bẩy (hình 3.33), có thể viết được phương trình sau:

$$\frac{L_T}{G_T} = \frac{d_{1T}}{d_{1T} + d_{2T}} \tag{3.73}$$

Tương tự cho điểm thắt:

$$\frac{L_P}{G_P} = \frac{d_{1P}}{d_{1P} + d_{2P}} \tag{3.74}$$



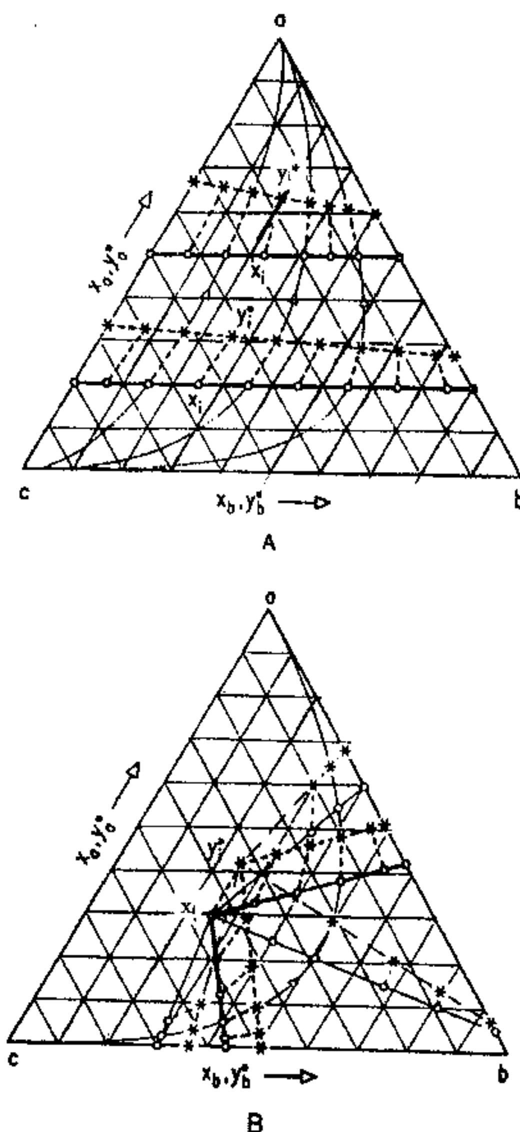
Hình 3.33. Ý nghĩa hình học của điều kiện $(L/G)_T = (L/G)_P$. Điều kiện này được thỏa mãn khi các điểm biểu diễn trạng thái của lỏng và hơi nằm trên hai đường song song

Tỷ số L/G là hệ số góc của đường làm việc và nếu chấp nhận giả thiết lưu lượng các dòng mol L và G là hằng số thì cho hai điểm thắt và điểm chuyển tiếp tỷ số trên sẽ bằng nhau. Như vậy:

$$\frac{L_T}{G_T} = \frac{L_P}{G_P}; \quad \text{hoặc} \quad \frac{d_{1T}}{d_{1T} + d_{2T}} = \frac{d_{1P}}{d_{1P} + d_{2P}} \quad \text{hoặc;} \quad \left(\frac{d_1}{d_2}\right)_T = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)_P \qquad (3.75)$$

Điều này có nghĩa là cho hai điểm thắt và điểm chuyển tiếp tỷ số d_1/d_2 bằng nhau. Điều kiện trên sẽ được thỏa mãn đối với các hệ lý tưởng khi hệ số bay hơi tương đối không phụ thuộc vào nhiệt độ. Cho các hệ này đường nồng độ cân bằng pha y_i^* sẽ song song với đường nồng độ lỏng x_i.

Trong các hệ lý tưởng, nếu đường nồng độ lỏng x_i là đường thẳng thì đường nồng độ hơi cân bằng y_i^* cũng sẽ là đường thẳng (hình 3.34A).



Hình 3.34. Cân bằng pha lỏng – hơi của hệ lý tưởng ba cấu tử

A – Nếu đường trạng thái lỏng là đường thẳng thì đường trạng thái hơi cũng sẽ phải là đường thẳng.

B – Tại điểm bất kỳ x_i của hỗn hợp lỏng lý tưởng luôn có hai hướng song song khác nhau của cân bằng pha lỏng – hơi.

Trong trường hợp tổng quát, các đường lỏng và đường hơi không song song với nhau. Trong trường hợp hai đường lỏng và hơi song song với nhau thì cho mỗi cặp điểm x_i và y_i^* có hai hướng song song (hình 3.34B). Các phân bố nồng độ bắt đầu từ điểm thắt bắt buộc phải đi theo hướng riêng được xác định bằng điều kiện:

$$\frac{dx_a}{dx_b} = \frac{dy_a^*}{dy_b^*} \tag{3.76}$$

Ở đây: dy_a^* và dy_b^* – vi phân toàn phần của nồng độ cân bằng pha và được tính theo công thức:

$$\begin{aligned} dy_a^* &= \frac{\partial y_a^*}{\partial x_a} dx_a + \frac{\partial y_a^*}{\partial x_B} dx_B \\ dy_b^* &= \frac{\partial y_b^*}{\partial x_a} dx_a + \frac{\partial y_b^*}{\partial x_b} dx_B \end{aligned} \tag{3.77}$$

Kết hợp các công thức (3.76) và (3.77) sẽ được công thức:

$$\frac{dx_a}{dx_b} = \frac{C_1(dx_a / dx_B) + C_2}{C_3(dx_a / dx_B) + C_4} \tag{3.78}$$

Ở đây ký hiệu: $C_1 = \frac{\partial y_a^*}{\partial x_a}$; $C_2 = \frac{\partial y_a^*}{\partial x_B}$; $C_3 = \frac{\partial y_b^*}{\partial x_a}$; $C_4 = \frac{\partial y_b^*}{\partial x_B}$

Sau khi sắp xếp lại sẽ được công thức sau:

$$C_3\left(\frac{dx_a}{dx_b}\right)^2 + (C_4 - C_1)\left(\frac{dx_a}{dx_b}\right) - C_2 = 0 \tag{3.79}$$

Phương trình bậc 2 trên có nghiệm:

$$\frac{dx_a}{dx_b} = -\frac{C_4 - C_1}{2C_3} \pm \sqrt{\left(\frac{C_4 - C_1}{2C_3}\right)^2 + \frac{C_2}{C_3}} \tag{3.80}$$

Đối với các hệ lý tưởng, các biểu thức dùng để tính các thông số C_1, C_2, C_3 và C_4 có dạng:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\alpha_{ac}\left(1 + (\alpha_{bc} - 1).x_{Fb}\right)}{N^2} \\ C_2 &= \frac{(1 - \alpha_{bc}).x_{Fa}.\alpha_{ac}}{N^2} \\ C_3 &= \frac{(1 - \alpha_{ac}).x_{Fb}.\alpha_{bc}}{N^2} \\ C_4 &= \frac{\alpha_{bc}\left(1 + (\alpha_{ac} - 1).x_{Fa}\right)}{N^2} \end{aligned} \tag{3.81}$$

Với $N = 1 + (\alpha_{ac} - 1)x_{Fa} + (\alpha_{bc} - 1)x_{Fb}$

Đại lượng N chính là mẫu số của công thức dùng để xác định đường cân bằng pha và đại lượng này không cần thiết phải tính vì nó sẽ bị triệt tiêu trong công thức tính dx_a / dx_b (3.80).

Đường phân bố nồng độ nằm giữa điểm chuyển tiếp x_T và điểm hỗn hợp đầu x_{Fi} là một đường thẳng. Tương tự cho các sản phẩm giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong các hệ lý tưởng, đường phân bố nồng độ cũng là đường thẳng (hình 3.31).

Trong các hệ không lý tưởng, đường cân bằng pha lỏng – hơi không phải là đường thẳng và vì vậy không tồn tại hướng theo đó đường nồng độ lỏng và đường nồng độ hơi cân bằng là các đường thẳng song song với nhau. Trong các hệ này đường cong phân bố nồng độ ở vùng lân cận của điểm tiếp liệu sẽ dần tiến đến đường thẳng (hình 3.25). Do điểm thắt bao giờ cũng nằm ngay gần điểm tiếp liệu (hình 3.35) nên vị trí của điểm tiếp liệu có thể coi là vị trí gần đúng khá tốt của điểm thắt.

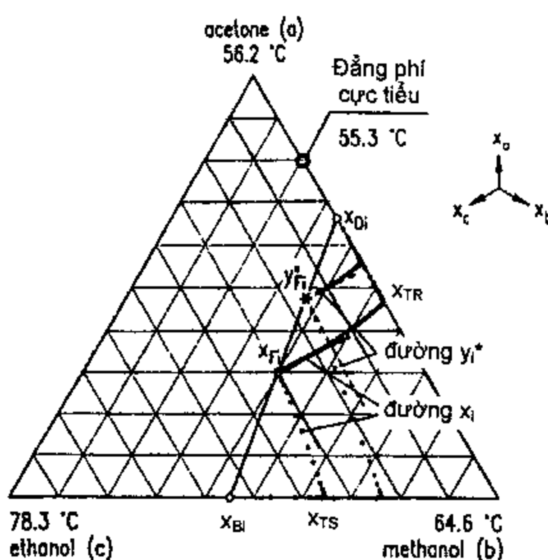
Đối với các hệ không lý tưởng, các đạo hàm riêng của đường cân bằng pha sẽ được tìm gần đúng bằng phương pháp tính:

$$C_1 \cong \left.\frac{\Delta y_a^*}{\Delta x_a}\right|_{x_b=const};\quad C_2 \cong \left.\frac{\Delta y_a^*}{\Delta x_b}\right|_{x_a=const};\quad C_3 \cong \left.\frac{\Delta y_b^*}{\Delta x_a}\right|_{x_b=const};\quad C_4 \cong \left.\frac{\Delta y_B^*}{\Delta x_b}\right|_{x_a=const} \qquad (3.82)$$

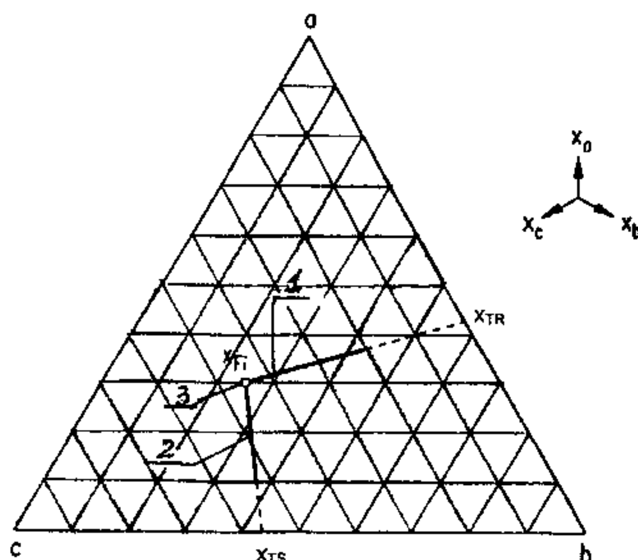
Để tính được các thông số C_1, C_2, C_3 và C_4 cần phải xác định cân bằng pha tại điểm tiếp liệu x_{Fi} và thêm hai điểm nữa. Thường chọn:

$$\Delta x_a = 0,1\left(x_{Fa} - y_{Fa}^*\right);\quad \text{và} \quad \Delta x_b = 0,1\left(x_{Fb} - y_{Fb}^*\right) \qquad (3.83)$$

Để tính chính xác hơn các đạo hàm riêng có thể dùng phương pháp giải tích khi có quan hệ cân bằng pha lỏng – hơi ở dạng công thức. Khi đó cần thiết phải lấy đạo hàm của hệ số hoạt độ γ_i. Đây thường là các biểu thức rất dài của một số mô hình cân bằng pha lỏng – hơi sử dụng enthalpy dư (Ví dụ: mô hình Wilson...). Danh sách các công thức và các mô hình cân bằng pha lỏng – hơi được Taylor và Kooijman liệt kê khá chi tiết (năm 1991) (xem chương I).



Hình 3.35. Đường cong phân bố nồng độ giữa điểm chuyển tiếp và điểm tiếp liệu trong các hệ không lý tưởng



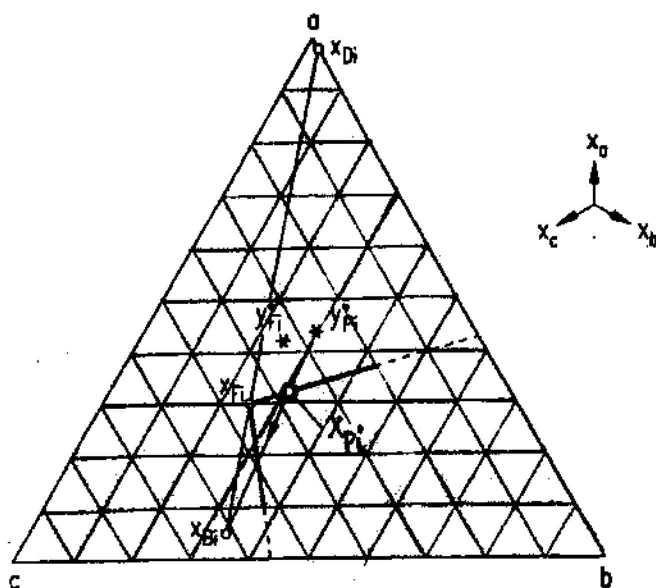
Hình 3.36. Quỹ tích của các điểm thắt trong các quá trình tách rõ nét. Điểm thắt chỉ có thể nằm trên một trong hai đường thẳng trên

1 – Quỹ tích của các điểm thắt cho trường hợp tách sản phẩm giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp.

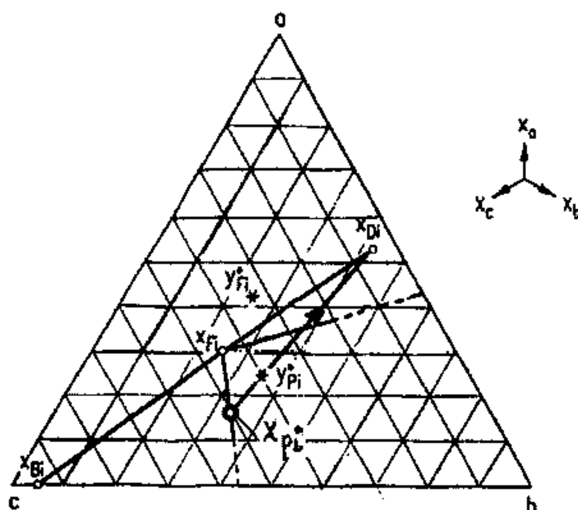
2 – Quỹ tích của các điểm thắt cho trường hợp tách sản phẩm giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao.

3 – Điểm thắt cho quá trình tách "ưu tiên".

Như vậy, điểm thắt hoặc nằm tại điểm tiếp liệu hoặc nằm trên một trong các đường thẳng thỏa mãn điều kiện song song và gần với điểm tiếp liệu (hình 3.36). Vị trí chính xác của điểm thắt trên đường quỹ tích của các điểm thắt có thể xác định dựa vào điều kiện làm việc của một trong các đoạn của tháp tại chỉ số hồi lưu $R_{L\min}$ hoặc chỉ số hơi $R_{G\min}$. Nồng độ của sản phẩm của đoạn tháp này phải nằm trên đường thẳng đi qua điểm thắt x_{pi} và điểm nồng độ pha hơi cân bằng y^*_{pi} (hình 3.37, 3.38).



Hình 3.37. Xác định vị trí của điểm thắt trên đường quỹ tích của các điểm thắt cho trường hợp tách sản phẩm giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp. Nồng độ x_{pi}, y^*_{pi} và x_{Bi} phải nằm trên cùng đường thẳng.



Hình 3.38. Xác định vị trí của điểm thắt trên đường quỹ tích của các điểm thắt cho trường hợp tách sản phẩm giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao. Nồng độ x_{pi}, y^*_{pi} và x_{Di} phải nằm trên cùng đường thẳng.

Một đặc điểm quan trọng là sản phẩm đỉnh giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp phải là hỗn hợp hai cấu tử, nếu không khi đó sẽ không có điểm chuyển tiếp. Trong khi đó hỗn hợp đáy có thể là hỗn hợp ba cấu tử.

Tương tự, trường hợp hỗn hợp đáy giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao thì hỗn hợp này phải là hỗn hợp hai cấu tử và hỗn hợp đỉnh có thể là hỗn hợp ba cấu tử.

3.3.3.3. Xác định chỉ số hồi lưu lỏng tối thiểu R_{Lmin} và chỉ số hơi tối thiểu R_{Gmin}

Về nguyên tắc, chỉ số hồi lưu lỏng tối thiểu $R_{L\min}$ và chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\min}$ cho phương án tách ưu tiên có thể xác định theo công thức (3.61) và (3.64) bằng cách thay nồng độ hỗn hợp đầu x_{Fi} bằng nồng độ tại điểm thắt x_{pi}.

Đối với các hệ lý tưởng, cho phương án tách sản phẩm đỉnh giàu cấu tử dễ bay hơi, công thức dùng để xác định chỉ số hơi tối thiểu có dạng:

$$R_{G\min} = \left[\frac{\alpha_{ac}}{1+(\alpha_{ac}-1)x_{pa}+(\alpha_{bc}-1)x_{pb}} - 1\right]^{-1} \tag{3.84}$$

Công thức tính chỉ số hồi lưu lỏng $R_{L\min}$ rút ra được từ công thức (3.26) mô tả quan hệ giữa chỉ số hồi lưu lỏng tối thiểu $R_{L\min}$ và chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\min}$. Cho phương án tách sản phẩm đáy giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao, công thức dùng để xác định chỉ số hồi lưu tối thiểu sẽ có dạng:

$$R_{L\min} = \frac{1}{(\alpha_{ac}-1)x_{pa}+(\alpha_{bc}-1)x_{pb}} \tag{3.85}$$

Đối với các hỗn hợp không lý tưởng, các phương trình cơ bản (3.61) và (3.64) sẽ được áp dụng để xác định chỉ số hồi lưu $R_{L\min}$ và chỉ số hơi $R_{G\min}$. Cho phương án tách sản phẩm đỉnh giầu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp, phương trình (3.64) có dạng:

$$R_{G\min} = \frac{x^*_{pi} - x_{Bi}}{y^*_{pi} - x^*_{pi}} \quad (3.86)$$

Cho phương án tách sản phẩm đáy giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao phương trình (3.61) có dạng:

$$R_{L\min} = \frac{x^*_{Di} - y^*_{pi}}{y^*_{pi} - x^*_{pi}} \quad (3.87)$$

Để áp dụng được các công thức trên cần phải xác định được nồng độ tại điểm thắt x_{pi}. Việc xác định được nồng độ tại điểm thắt x_{pi} đôi khi khá phiền phức vì vị trí của điểm thắt trên đường quỹ tích của các điểm thắt chỉ xác định được sau một số lần tính bằng phương pháp lặp.

Thủ tục tính lặp phiền phức trên có thể tránh được nếu các điểm thiết yếu x_{Fi}, y^*_{Fi}, x_{pi} và y^*_{pi} được chiếu lên cạnh bên phải của đồ thị tam giác theo cách sao cho điểm x_{Fi} và x_{pi} có chung điểm chiếu x^*_a. Như vậy, phép chiếu được thực hiện theo hướng song song của đường cân bằng pha lỏng – hơi (xem hình 3.39) và theo phương trình (3.80).

Từ hình 3.39 rút ra được:

$$\left(R_{L\min}\right)_a = R^*_{L\min}.\frac{x_{Da} - y^*_a}{x^*_{Da} - y^*_a} \quad (3.88)$$

Ở đây:

$$R^*_{L\min} = \frac{1}{\left(\alpha_{ac} - 1\right)x_{Fa} + \left(\alpha_{bc} - 1\right)x_{Fb}}$$

$$x^*_{Da} = R^*_{L\min}\left(\alpha_{ac} - 1\right).x_{Fa}$$

$$y^*_a = \frac{\alpha_{ab} + \left(\alpha_{ab} - 1\right)\left(R^*_{L\min} + x^*_{Da}\right)}{2\left(\alpha_{ab} - 1\right)\left(R^*_{L\min} + 1\right)} - \sqrt{\left(\frac{\alpha_{ab} + \left(\alpha_{ab} - 1\right)\left(R^*_{L\min} + x^*_{Da}\right)}{2\left(\alpha_{ab} - 1\right)\left(R^*_{L\min} + 1\right)}\right)^2 - \frac{x^*_{Da}.\alpha_{ab}}{\left(\alpha_{ab} - 1\right)\left(R^*_{L\min} + 1\right)}}$$

Phương trình (3.88) chủ yếu được áp dụng cho phương án tách sản phẩm đỉnh giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp và ít sử dụng hơn cho phương án tách ưu tiên (nghĩa là $x_{Da} > x^*_{Da}$). Như vậy, chỉ số hồi lưu cho phương án tách sản phẩm đỉnh giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp bao giờ cũng cao hơn so với phương án tách ưu tiên.

Cho phương án tách sản phẩm đáy giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao, phương trình dùng để xác định chỉ số hơi tối thiểu có dạng tương tự:

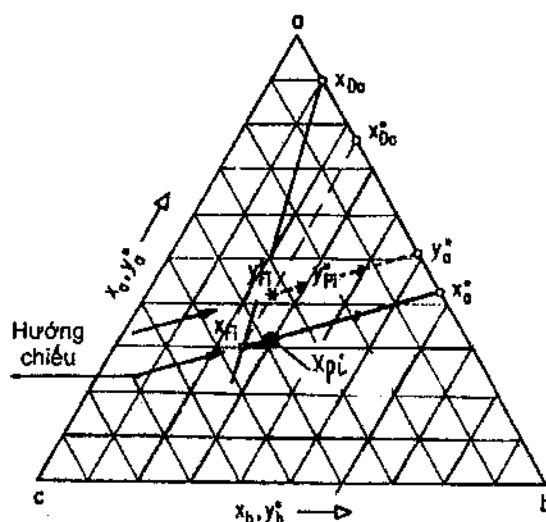
$$\left(R_{G\min}\right)_c = R^*_{G\min}.\frac{x^*_b - x_{Bb}}{x^*_b - x^*_{Bb}} \quad (3.89)$$

Ở đây:

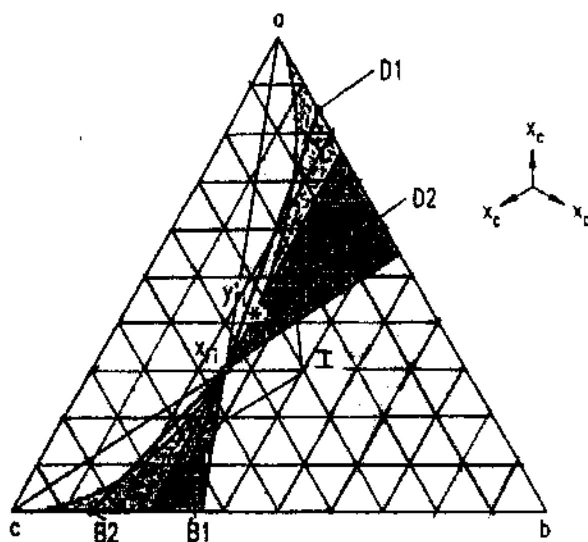
$$R^*_{G\min} = \left(\frac{\alpha_{ac}}{1 + \left(\alpha_{ac} - 1\right)x_{Fa} + \left(\alpha_{bc} - 1\right)x_{Fb}} - 1\right)^{-1}$$

$$x^*_{Bb} = \frac{\left(\alpha_{ac} - \alpha_{bc}\right).x_{Fb}}{\alpha_{ac} - \left(1 + \left(\alpha_{ac} - 1\right)x_{Fa} + \left(\alpha_{bc} - 1\right)x_{Fb}\right)}$$

$$x^*_b = \frac{1 - \left(\alpha_{bc} - 1\right)\left(R^*_{G\min} + x^*_{Bb}\right)}{2\left(\alpha_{bc} - 1\right)\left(R^*_{G\min} + 1\right)} + \sqrt{\left(\frac{1 - \left(\alpha_{bc} - 1\right)\left(R^*_{G\min} + x^*_{Bb}\right)}{2\left(\alpha_{bc} - 1\right)\left(R^*_{G\min} + 1\right)}\right)^2 + \frac{x^*_{Bb}}{\left(\alpha_{bc} - 1\right)\left(R^*_{G\min} + 1\right)}}$$



Hình 3.39. Chiếu các trạng thái của hỗn hợp đầu x_{Fi} và của điểm thắt x_{pi} theo hướng song song của đường cân bằng pha lỏng – hơi



Hình 3.40. Phạm vi ứng dụng của các phương trình dùng để xác định chỉ số hồi lưu nhỏ nhất R_{Lmin} và chỉ số hơi nhỏ nhất R_{Gmin}. Các sản phẩm giàu cấu tử có nhiệt độ sôi thấp hoặc sản phẩm giàu cấu tử có nhiệt độ sôi cao phải là các hỗn hợp hai cấu tử

I – Tách ưu tiên

Đối với các hệ không lý tưởng cần phải áp dụng các phương trình (3.61) và (3.64) vì đây là các phương trình cơ bản.

Để áp dụng các công thức trên cần phải xác định nồng độ hơi cân bằng và hướng song song của cân bằng pha lỏng – hơi. Đây là công việc phiền phức hơn so với trường hợp xác định $R_{L\min}$, nhưng chiến lược xác định $R_{G\min}$ về cơ bản cũng giống như trường hợp xác định $R_{L\min}$.

Các công thức đưa ra trong phần này cho phép xác định được chỉ số hồi lưu lỏng và chỉ số hơi tối thiểu cho tất cả các phương án tách ưu tiên.

Chỉ số hồi lưu lỏng tối thiểu và chỉ số hơi tối thiểu cho các phương án tách cấu tử có nhiệt độ sôi thấp và phương án tách cấu tử có nhiệt độ sôi cao cũng có thể tính được nếu như các sản phẩm đỉnh và đáy là các hỗn hợp hai cấu tử hoặc là một cấu tử tinh khiết. Phạm vi ứng dụng của các phương trình trên được thể hiện bằng vùng bôi đậm trên hình 3.40. Phạm vi này hẹp hơn so với vùng tách (không bao gồm phần bôi nhạt). Mặc dù vậy, các phương trình này có thể cho các giá trị gần đúng khá tốt của chỉ số hồi lưu lỏng và chỉ số hơi tối thiểu ngay cả ngoài phạm vi ứng dụng của chúng.

Ví dụ 3.3: Chỉ số hơi tối thiểu cho quá trình tách nitơ tinh khiết từ hỗn hợp ba cấu tử Nitơ /Acgông/Ôxy.

Xác định chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\min}$ cho quá trình tách nitơ từ hỗn hợp ba cấu tử Nitơ (a)/Acgông (b)/Ôxy (c). Biết các hệ số bay hơi tương đối $\alpha_{ac} = 4{,}032$, $\alpha_{bc} = 1{,}339$. Nồng độ hỗn hợp đầu: $x_{Fa} = 0{,}25$, $x_{Fb} = 0{,}3$. Nồng độ sản phẩm: $x_{Da} = 1{,}0$, $x_{Ba} = 0{,}05$. Hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng sôi ($q_F = 1$).

Bài giải

Theo phương trình (3.88):

$$R^*_{L\min} = \frac{1}{(\alpha_{ac}-1)x_{Fa} + (\alpha_{bc}-1)x_{Fb}} = \frac{1}{(4{,}032-1)0{,}25 + (1{,}339-1)0{,}3} = 1{,}1632$$

$$x^*_{Da} = R^*_{L\min}(\alpha_{ac}-1).x_{Fa} = 1{,}1632(4{,}032-1)0{,}25 = 0{,}8817$$

$$\alpha_{ab} = \frac{\alpha_{ac}}{\alpha_{bc}} = \frac{4{,}032}{1{,}339} = 3{,}0112$$

$$y^*_a = \frac{\alpha_{ab} + (\alpha_{ab}-1)(R^*_{L\min} + x^*_{Da})}{2(\alpha_{ab}-1)(R^*_{L\min}+1)} - \sqrt{\left(\frac{\alpha_{ab} + (\alpha_{ab}-1)(R^*_{L\min} + x^*_{Da})}{2(\alpha_{ab}-1)(R^*_{L\min}+1)}\right)^2 - \frac{x^*_{Da}.\alpha_{ab}}{(\alpha_{ab}-1)(R^*_{L\min}+1)}}$$

$$y^*_a = \frac{3{,}0112 + (3{,}0112-1)(1{,}1632+0{,}8817)}{2(3{,}0112-1)(1{,}1632+1)} -$$

$$-\sqrt{\left(\frac{3{,}0112 + (3{,}0112-1)(1{,}1632+0{,}8817)}{2(3{,}0112-1)(1{,}1632+1)}\right)^2 - \frac{0{,}8817.3{,}0112}{(3{,}0112-1)(1{,}1632+1)}} =$$

$$y^*_a = 0{,}5736$$

$$(R_{L\min})_a = R^*_{L\min}.\frac{x_{Da} - y^*_a}{x^*_{Da} - y^*_a} = 1{,}1632\frac{1{,}0 - 0{,}5736}{0{,}8817 - 0{,}5736} = 1{,}61$$

Theo phương trình cân bằng vật chất của tháp chưng luyện:

$$\frac{D}{F} = \frac{x_{Fa} - x_{Ba}}{x_{Da} - x_{Ba}} = \frac{0{,}25 - 0{,}05}{1{,}0 - 0{,}05} = 0{,}2105$$

Theo phương trình (3.26):

$$R_{G\min} = \frac{\frac{D}{F}}{1-\frac{D}{F}}\left(R_{L\min}+1\right) = \frac{0{,}2105}{1-0{,}2105}\left(1{,}61+1\right) = 0{,}696$$

Nhận xét: Chỉ số hơi làm việc trong ví dụ 3.2 $R_G = 1{,}1$ cao hơn $R_{G\min}$ khoảng 40–50%.

3.3.4. Lượng nhiệt cần thiết cho quá trình chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử

Lượng nhiệt tối thiểu cần cho quá trình chưng luyện có thể đánh giá được nếu biết giá trị của chỉ số hồi lưu lỏng $R_{L\min}$ và chỉ số hơi tối thiểu $R_{G\min}$.

Lượng nhiệt cần cấp cho thiết bị đun bay hơi tháp:

$$Q_R = r.G' = r.R_G.B \tag{3.90a}$$

Lượng nhiệt cần lấy đi ở thiết bị ngưng tụ hơi trên đỉnh tháp:

$$Q_C = -r.G = -r\left(R_L+1\right).\, D \tag{3.90b}$$

Hai phương trình trên hoàn toàn tương tự như trong trường hợp chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử.

Nếu hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng lỏng sôi thì lượng nhiệt lấy đi trong thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp bằng lượng nhiệt cấp cho thiết bị đun bay hơi ở đáy tháp $\left(|Q_C| = |Q_R| = Q\right)$. Lượng nhiệt Q cần thiết cho quá trình chưng luyện tỷ lệ thuận với ẩn nhiệt hóa hơi r (giả thiết các cấu tử có r bằng nhau), với lượng sản phẩm đáy B, sản phẩm đỉnh D, chỉ số hồi lưu lỏng R_L và chỉ số hơi R_G. Lượng nhiệt cần thiết cho quá trình chưng luyện sẽ nhỏ nhất khi tháp làm việc với các chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{L\min}$ và chỉ số hơi nhỏ nhất $R_{G\min}$. Ở chế độ này, số bậc cân bằng (số đĩa lý thuyết) của tháp sẽ tiến tới vô cùng.

3.3.4.1. Lượng nhiệt cần thiết cho quá trình chưng cất hỗn hợp ba cấu tử theo phương án tách ưu tiên

Đối với quá trình tách rõ nét (không có cấu tử có nhiệt độ sôi cao trong sản phẩm đỉnh $\left(x_{Dc} = 0\right)$ và không có cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong sản phẩm đáy $\left(x_{Ba} = 0\right)$), phương trình cân bằng vật chất của tháp theo cấu tử a có dạng:

$$F.x_{Fa} = \dot{D}.x_{Da} \tag{3.91}$$

Theo phương trình (3.63):

$$x_{Da} = R_{L\min}\left(y^*_{Fa} - x^*_{Fa}\right) + y^*_{Fa} \tag{3.92}$$

Kết hợp các phương trình (3.90a, 3.91, 3.92) sẽ được phương trình sau:

$$\frac{\dot{Q}_{\min}}{F.r} = \frac{\left(R_{L\min}+1\right)x_{Fa}}{R_{L\min}\left(y^*_{Fa} - x_{Fa}\right) + y^*_{Fa}} \tag{3.93}$$

Ở đây: $$R_{L\min} = \frac{-y^*_{Fc}}{y^*_{Fc} - x_{Fc}}$$

Đối với các hệ lý tưởng vì:

$$R^*_{L\min} = \frac{1}{(\alpha_{ac}-1)x^*_{Fa} + (\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}}$$

$$x_{Da} = R_{L\min}(\alpha_{ac}-1)x^*_{Fa}$$

$$x_{Db} = R_{L\min}(\alpha_{bc}-1)x^*_{Fb}$$

nên:

$$\frac{\dot{Q}_{\min}}{\dot{F}.r} = \frac{1+(\alpha_{ac}-1)x_{Fa}+(\alpha_{bc}-1)x_{Fb}}{\alpha_{ac}-1} \quad (3.94)$$

Trong trường hợp $x_{Fb}=0$ (hỗn hợp hai cấu tử), phương trình trên sẽ có dạng tương tự như phương trình (3.47) cho chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử:

$$\frac{\dot{Q}_{\min}}{\dot{F}.r} = \frac{1}{\alpha_{ac}-1} + x_{Fa} \quad (3.95)$$

Như vậy, trong trường hợp hệ ba cấu tử lý tưởng, khi hệ số bay hơi tương đối $\alpha = const$ thì năng lượng cần thiết cho quá trình chưng luyện sẽ là hàm tuyến tính của thành phần hỗn hợp đầu x_{Fi}.

3.3.4.2. Lượng nhiệt cần thiết cho quá trình chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử theo phương án tách cấu tử có nhiệt độ sôi thấp

Như đã trình bày ở trên, đối với hỗn hợp lý tưởng ba cấu tử, có thể tách được cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a ở dạng sản phẩm có nồng độ cao hoặc sản phẩm tinh khiết. Nhìn chung, phương pháp chưng luyện thường được sử dụng để có thể nhận được các chất tinh khiết, vì vậy, phương án làm việc này của tháp chưng luyện sẽ đặc biệt quan trọng. Trong trường hợp tách rõ nét ($(x_{Dc}=0)$ và $(x_{Ba}=0)$) phương trình cân bằng vật chất của tháp sẽ có dạng (khi $x_{Da} \approx 1$):

$$D = F.x_{Fa} \quad (3.96)$$

Kết hợp phương trình này với phương trình (3.90b):

$$Q = |Q_c| = r.(R_L+1).D$$

sẽ được phương trình:

$$\frac{Q_{\min}}{F.r} = \left((R_{L\min})_a + 1\right)x_{Fa} \quad (3.97)$$

Ở đây giá trị của $(R_{\min})_a$ được tính theo công thức (3.88).

Do giá trị của chỉ số hồi lưu tối thiểu $(R_{L\min})_a$ cho phương án tách cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a luôn cao hơn chỉ số hồi lưu tối thiểu của phương án tách ưu tiên nên lượng nhiệt tiêu hao trong trường hợp này cũng sẽ cao hơn.

3.3.4.3. Lượng nhiệt cần thiết cho quá trình chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử theo phương án tách cấu tử có nhiệt độ sôi cao

Một phương án quan trọng khác của quá trình tách hỗn hợp ba cấu tử bằng chưng luyện đó là phương án tách cấu tử có nhiệt độ sôi cao ở dạng sản phẩm đáy. Trong trường hợp tách rõ nét ($(x_{Dc}=0)$ và $(x_{Ba}=0)$), phương trình cân bằng vật chất của tháp có dạng ($x_{Bc}\approx 1$):

$$B = Fx_{Fc} \quad (3.98)$$

Kết hợp phương trình này với phương trình cân bằng nhiệt lượng (3.90a) sẽ được phương trình sau:

$$\frac{Q_{\min}}{F.r} = \left(R_{G\min}\right)_c x_{Fc} \quad (3.99)$$

Ở đây: $\left(R_{G\min}\right)_c$ được xác định theo phương trình (3.89).

Trong trường hợp này, lượng nhiệt cần cấp cho quá trình cũng sẽ cao hơn so với phương án tách ưu tiên.

Ngược lại với phương án tách ưu tiên, trong các phương án tách các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* ở dạng sản phẩm đỉnh và cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c* ở dạng sản phẩm đáy, năng lượng cần cho quá trình sẽ không là hàm tuyến tính của nồng độ hỗn hợp đầu. Vấn đề này sẽ được trình bày chi tiết hơn trong các phần tiếp theo.

3.4. CHƯNG CẤT NHIỀU BẬC HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ – MÔ HÌNH TỔNG QUÁT CỦA THÁP CHƯNG LUYỆN HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ

Từ khi có các máy tính với cấu hình mạnh, nhiều mô hình có độ phức tạp cao dùng để mô phỏng chính xác tháp chưng luyện đã được phát triển. Hầu hết các mô hình này đều được xây dựng dựa vào khái niệm đĩa lý thuyết (bậc cân bằng) [Thiele – Geddes, 1933]. Tuy nhiên, quan điểm về số đơn vị chuyển khối ngày càng trở nên quan trọng và được chú ý nhiều hơn trong những năm gần đây [Krishna – Murthy và Taylor, 1985; Taylor và các cộng sự, 1993; Gorak, 1990].

Trong mô phỏng chính xác của tháp chưng luyện đều cần phải tiến hành đánh giá các thông số nhiệt động của tháp. Các kết quả nhận được khi mô phỏng tháp chưng luyện sẽ là sự phụ thuộc của phân bố nồng độ của từng cấu tử, của phân bố nhiệt độ và của lưu lượng dòng lỏng và dòng hơi trong tháp vào số bậc cân bằng (đĩa lý thuyết). Các mô phỏng chính xác điển hình của tháp hiện tại chưa đề cập tới các vấn đề của dòng hai pha và các vấn đề về chuyển khối trong các tháp thực tế, mặc dù các vấn đề này thường gặp trong thiết kế các tháp.

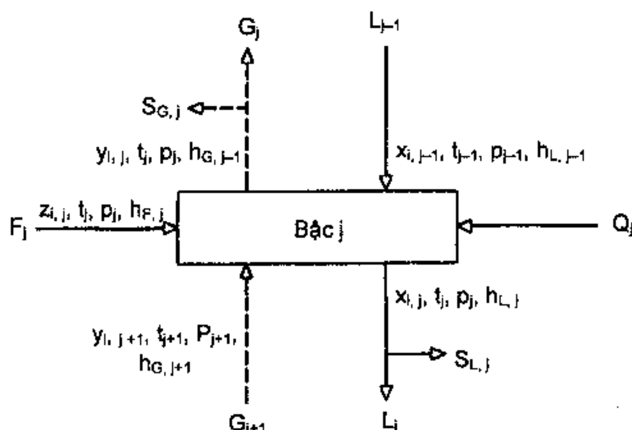
3.4.1. Mô phỏng chính xác tháp chưng luyện hỗn hợp nhiều cấu tử

Để mô phỏng chính xác các tháp chưng luyện, các tác giả [Wang và Henke 1966, Holland 1963, Goldstein và Stanfield 1970, Naphtali và Sandholm 1971, Block và Hegner 1976 và 1977] đã có những đóng góp rất quan trọng trong việc xây dựng các mô hình chính xác của tháp chưng luyện. Cho tới thời điểm hiện tại, các mô hình của tháp đã được phát triển chỉ khác nhau chủ yếu trong việc sử dụng các phương pháp tính lặp và cụ thể là trong việc chọn các biến lặp (ví dụ như chọn phân bố các dòng pha, hoặc chọn phân bố nồng độ và kiểu thuật toán lặp). Một số ít mô hình đã đề cập tới sự phân lớp pha lỏng trong tháp [Block và Hegner 1976] và phản ứng hóa học trong pha lỏng [Block và Hegner 1977].

Mô phỏng chính xác tháp chưng luyện nhiều cấu tử về mặt toán học là rất phức tạp. Vì vậy, việc tự viết các chương trình tính tháp theo các mô hình trên sẽ gặp rất nhiều khó khăn. Một số công ty đã phát triển các phần mềm mô phỏng tháp chưng luyện và các phần mềm này hiện có bán hoặc cho thuê (Ví dụ: các công ty Aspen, Science Simulation, Process, Design 2000....).

3.4.1.1. Mô hình tổng quát của tháp chưng luyện – Hệ phương trình MESH (Material balance – phase Equilibrium – mole fraction Summation and energy balance (H))

Các phương trình MESH cho bậc thứ *j* được xây dựng dựa vào khái niệm bậc cân bằng [Henley và Seader 1981]. Cho bậc cân bằng (hình 3.41) có thể viết được các phương trình sau đây:



Hình 3.41. Sơ đồ bậc cân bằng dùng để xây dựng mô hình MESH

– Cân bằng vật chất cho cấu tử $i = 1....k$:

$$L_{j-1}.x_{i,j-1} + G_{j+1}.y_{i,j+1} + F_j.Z_{i,j} - \left(L_j + S_{L,j}\right)x_{i,j}\left(G_j + S_{G,j}\right)y_{i,j} = 0 \qquad (3.100)$$

– Cân bằng pha cho cấu tử $i = 1....k$:

$$y_{i,j} - K_{i,j}.x_{i,j} = 0 \qquad (3.101)$$

với $K_{i,j} = f\left(t_j, P_j, x_{i,j}, y_{i,j}\right)$

– Tổng nồng độ phần mol trong pha lỏng và pha hơi:

Cho cấu tử $i = 1....k$:

$$\sum_{i=1}^{k} x_{i,j} - 1,0 = 0 \qquad (3.102)$$

$$\sum_{i=1}^{k} y_{i,j} - 1,0 = 0 \qquad (3.103)$$

– Cân bằng nhiệt lượng (cân bằng enthalpy):

$$L_{j-1}.h_{L,j-1} + G_{j+1}.h_{G,j+1} + F.h_{F,j} - \left(L_j + S_{L,j}\right).h_{L,j} - \left(G_j + S_{G,j}\right).h_{G,j} + Q_j = 0 \qquad (3.104)$$

với $h_{L,j} = f\left(t_j, P_j, x_{i,j}\right)$ và $h_{G,j} = f\left(t_j, P_j, y_{i,j}\right)$.

Chỉ số j trong các phương trình trên chạy từ $j = 1$ đến $j = n$. Số phương trình của MESH cho tháp có n bậc cân bằng và hỗn hợp có k cấu tử sẽ là $n(2k+3)$. Cho tháp có 50 bậc cân bằng dùng để tách hỗn hợp 5 cấu tử thì số phương trình của MESH sẽ là 650. Ngoài ra, cũng cần phải có các phương trình phức tạp để tính hệ số cân bằng pha lỏng – hơi K_i, enthalpy của lỏng h_L và enthalpy của hơi h_G.

Hệ phương trình (3.100) ÷ (3.104) của MESH có dạng giống hệ phương trình tuyến tính không liên kết. Tuy nhiên, do ngay cả với hệ lý tưởng hệ số cân bằng pha K_i vẫn là hàm phi tuyến của nhiệt độ nên việc giải hệ phương trình trên sẽ gặp khó khăn. Khi nhiệt độ càng thay đổi nhiều thì mức độ không tuyến tính của hệ phương trình trên càng tăng lên. Thêm vào đó, do các phương trình trong hệ liên kết với nhau nên khi có thay đổi nhiệt độ do thay đổi nồng độ của một cấu tử trong hỗn hợp tạo ra sẽ dẫn đến sự thay đổi nồng độ của các cấu tử khác (thay đổi này thông qua hệ số cân bằng pha $K_i = f(t^o)$). Trong các hệ không lý tưởng, mức độ không tuyến tính của hệ phương trình trên còn cao hơn nữa do hệ số cân bằng pha K_i không những chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc rất phức tạp vào nồng độ. Do hệ số cân bằng pha K_i của cấu tử i phụ thuộc vào nồng độ của tất cả các cấu tử nên các phương trình của hệ MESH sẽ liên kết mạnh hơn cho các hệ không lý tưởng. Khi mức độ phi tuyến của các phương trình MESH rất cao thì hệ phương trình có thể có nhiều nghiệm (ví dụ như cho hệ phương trình bậc hai) [Bekiaris, Meski và cộng sự 1993].

Số phương trình của MESH có thể được giảm xuống bằng cách sử dụng khái niệm dòng cấu tử cho tất cả các dòng:

$$l_{i,j} = L_j.x_{i,j}; \qquad g_{i,j} = G_j.y_{i,j}; \qquad f_{i,j} = F_j.Z_{i,j} \tag{3.105}$$

Sử dụng các đại lượng dòng cấu tử l_i và g_i sẽ đặc biệt có lợi khi lưu lượng các dòng pha G và L thay đổi dọc theo chiều cao của tháp vì sự thay đổi của lưu lượng các dòng pha sẽ làm thay đổi nồng độ của các cấu tử. Hậu quả là cân bằng vật chất theo cấu tử i sẽ phụ thuộc vào nồng độ của tất cả các cấu tử. Hiện tượng này sẽ tránh được khi sử dụng lưu lượng dòng cấu tử $l_{i,j}$ và $g_{i,j}$.

Khi sử dụng dòng cấu tử, các phương trình MESH có dạng sau:

$$\begin{aligned}
&M_{i,j} = l_{i,j-1} + g_{i,j+1} + f_{i,j} - l_{i,j}\left(1+S_{L,j}\right) - g_{i,j}\left(1+S_{G,j}\right) = 0\\
&E_{i,j} = g_{i,j}\sum_i^k l_{i,j} - K_{i,j}.l_{i,j}\sum g_{i,j} = 0\\
&K_{i,j} = f\left(l_{1,j},...,l_{k,j},g_{1,j},...,g_{k,j},t_j,p_j\right)\\
&H_j = h_{L,j-1}.\sum_i^k l_{i,j-1} + h_{G,j+1}.\sum_i^k g_{i,j+1} + h_{Fj}.\sum_i^k f_{i,j} -\\
&-h_{L,j}.\sum_i^k l_{i,j}\left(1+S_{Lj}\right) - h_{G,j}.\sum_i^k g_{i,j}\left(1+S_{Gj}\right) + Q_j = 0
\end{aligned} \tag{3.106}$$

với $\qquad h_{L,j} = f\left(l_{1,j},...,l_{k,j},t_j\right)$ và $h_{G,j} = f\left(g_{1,j},...,g_{k,j},t_j\right)$

Số phương trình MESH khi sử dụng dòng cấu tử sẽ giảm xuống còn $n(2k+1)$.

Các hàm số H_j, M_j và E_j là các hàm sai số và giá trị của các hàm này sẽ là thước đo mức độ sai lệch của các đại lượng $l_{i,j}$, $g_{i,j}$, t_j so với nghiệm của các phương trình trên (do nghiệm của các phương trình trên chính là bộ giá trị của các biến thỏa mãn điều kiện $H_j = 0$, $M_j = 0$ và $E_j = 0$ [Naphtali và Sandholm, 1971]).

Ở đây, phải nhấn mạnh sự phụ thuộc của các hàm trên vào các biến sau:

$$\begin{aligned} M_{i,j} &= f\left(l_{i,j-1},\ l_{i,j},\ g_{i,j},\ g_{i,j+1}\right) \\ E_{i,j} &= f\left(l_{1,j},\ \dots, l_{k,j},\ g_{1,j}, \dots,\ g_{k,j}, t_j\right) \\ H_j &= f\left(l_{1,j-1}, \dots,\ l_{k,j-1},\ l_{1,j}, \dots,\ l_{k,j},\ g_{1,j}, \dots,\ g_{k,j},\ g_{1,j+1}, \dots,\ g_{k,j+1},\ t_{j-1},\ t_j,\ t_{j+1}\right) \end{aligned} \quad (3.107)$$

Như vậy, các hàm trên chỉ phụ thuộc vào các biến của bậc j và các bậc kế cận $j-1$ và $j+1$. Riêng quan hệ cân bằng pha chỉ phụ thuộc vào các thông số của bậc j. Các phương trình cân bằng vật chất của cấu tử i chỉ phụ thuộc vào lưu lượng của cấu tử này, trong khi đó, các hàm của cân bằng pha và của enthalpy lại phụ thuộc vào tất cả các cấu tử.

3.4.1.2. Các thông số đầu và điều kiện làm việc của tháp

Để mô phỏng chính xác tháp chưng luyện nhiều cấu tử cần phải tiến hành chọn các thông số đầu và điều kiện làm việc của tháp theo một số phương án. Phương án sau đây là phương án thường được chọn.

Phương án điển hình nhất: Khi các thông số đầu của tháp bao gồm số đĩa lý thuyết của tháp n, vị trí đĩa tiếp liệu n_F (có thể có một vài vị trí tiếp liệu) và trong trường hợp cần thiết phải có vị trí đĩa lấy sản phẩm phụ. Trong trường hợp tháp có lắp đặt các thiết bị ngưng tụ và đun bay hơi trung gian thì vị trí và nhiệm vụ của các thiết bị này cũng phải được xác định rõ.

Các điều kiện làm việc của tháp sẽ bao gồm chỉ số hồi lưu lỏng R_L (hoặc chỉ số hơi R_G) hoặc các đại lượng tương đương, tải nhiệt của các thiết bị ngưng tụ và đun bay hơi, lượng sản phẩm đỉnh và đáy tương đối $\dfrac{D}{F}$ và $\dfrac{B}{F}$, cũng như dòng lỏng phụ S_L và dòng hơi phụ S_G được lấy ra khỏi tháp.

Trong đại đa số các trường hợp, không nên định đồng thời tải nhiệt cho cả thiết bị ngưng tụ và thiết bị đun bay hơi vì chúng thường phụ thuộc rất nhiều vào nhau. Khi đã chọn thông số đầu là chỉ số hồi lưu R_L thay cho tải nhiệt của thiết bị ngưng tụ thì hàm enthalpy của đĩa trên cùng (j = 1) và của đĩa dưới cùng (j = n) có thể được thay thế bằng các phương trình sau:

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum_i^k l_{i,1} - R_L \sum_i^k g_{i,1} = 0 \\ H_n &= \sum_i^k l_{i,n} - B = 0 \end{aligned} \quad (3.108)$$

Khi chọn R_G làm thông số đầu của tháp thì hàm enthalpy của đĩa thứ nhất và đĩa thứ n sẽ có dạng:

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum_i^k g_{i,1} - D = 0 \\ H_n &= \sum_i^k g_{i,n} - R_G \sum_i^k l_{i,n} = 0 \end{aligned} \quad (3.109)$$

Giải hệ các phương trình MESH sẽ nhận được các phân bố nhiệt độ và phân bố lưu lượng dòng của các cấu tử. Khi đó, nồng độ và lưu lượng của sản phẩm đỉnh và của sản phẩm đáy cũng sẽ được xác định.

Nếu nồng độ của các sản phẩm đỉnh và sản phẩm đáy chưa đáp ứng được độ tinh khiết yêu cầu thì sẽ lặp lại mô phỏng tháp bằng việc thay đổi các thông số đầu và (hoặc) điều kiện làm việc của tháp.

Do việc giải hệ phương trình MESH rất phức tạp, vì vậy, không nên đưa độ tinh khiết của các sản phẩm vào các thông số đầu để từ đó tìm ra số bậc cân bằng theo mô hình MESH của tháp.

3.4.1.3. Các phương pháp giải hệ phương trình MESH

Để giải hệ phương trình MESH có thể sử dụng một số chiến lược khác nhau. Các chiến lược hiện có được chia thành ba nhóm:

1 – Giải tuần tự các phương trình từ đĩa sang đĩa [Lewis và Matheson, 1932]

2 – Giải tuần tự từng phần của hệ phương trình MESH [Wang và Henke, 1966]

3 – Giải đồng thời tất cả các phương trình MESH. Hiện nay, đây là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất.

Phương pháp tính từ đĩa sang đĩa đã được minh họa trong ví dụ 3.2. Đây là phương pháp rất dễ thực hiện nhưng trong nhiều trường hợp quá trình tính không ổn định do phải sử dụng thủ tục lặp. Ngoài ra cũng còn có thể gặp một số vấn đề khi tính các hệ có chứa các cấu tử có nhiệt độ sôi rất cao hoặc rất thấp (vì khi đó nồng độ của các cấu tử này trong hỗn hợp đỉnh tháp hoặc đáy tháp sẽ rất nhỏ).

Theo phương pháp giải tuần tự từng phần thì hệ phương trình MESH được chia ra thành các nhóm phương trình. Trong đó, một nhóm sẽ được coi như ở dạng bài toán chung còn các nhóm khác được coi như các bài toán nhỏ phụ thuộc vào bài toán chung.

3.4.1.3.1. Phương pháp giải đồng thời các phương trình MESH

Để giải hệ phương trình phi tuyến có thể sử dụng phương pháp Newton – Raphson cải tiến [Naphtali và Sandholm, 1971]. Phương pháp này có ưu điểm lớn là nó cho phép tăng tốc độ hội tụ của quá trình lặp khi tiến dần tới nghiệm của hệ phương trình.

Thuật toán Newton – Raphson là một thủ tục lặp rất hiệu quả dùng để giải các hệ phương trình phi tuyến có liên kết. Trong ví dụ 3.4 sẽ áp dụng phương pháp Newton – Raphson để giải hệ phương trình phi tuyến gồm hai phương trình bậc hai f_1 và f_2.

Để áp dụng phương pháp Newton – Raphson, trước tiên cần phải chọn các giá trị gần đúng ban đầu của nghiệm cần tìm $x_1 = x_{10}$ và $x_2 = x_{20}$. Tiếp theo, tiến hành tuyến tính hóa các phương trình phi tuyến ở vùng lân cận của các giá trị x_{10} và x_{20} bằng chuỗi Taylor của các hàm số:

$$\begin{aligned} f_1 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)\Delta x_1 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right)\Delta x_2 = 0 \\ f_2 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right)\Delta x_1 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)\Delta x_2 = 0 \end{aligned} \qquad (3.110)$$

Đối với các số gia Δx_1 và Δx_2 hệ phương trình trên là hệ tuyến tính với các ma trận hệ số A_{ij} và B_j như sau:

$$A_{ij} = \begin{Bmatrix} \dfrac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dfrac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \dfrac{\partial f_2}{\partial x_1} & \dfrac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{Bmatrix} \qquad \text{và} \qquad B_j = \begin{Bmatrix} -f_1 \\ -f_2 \end{Bmatrix}$$

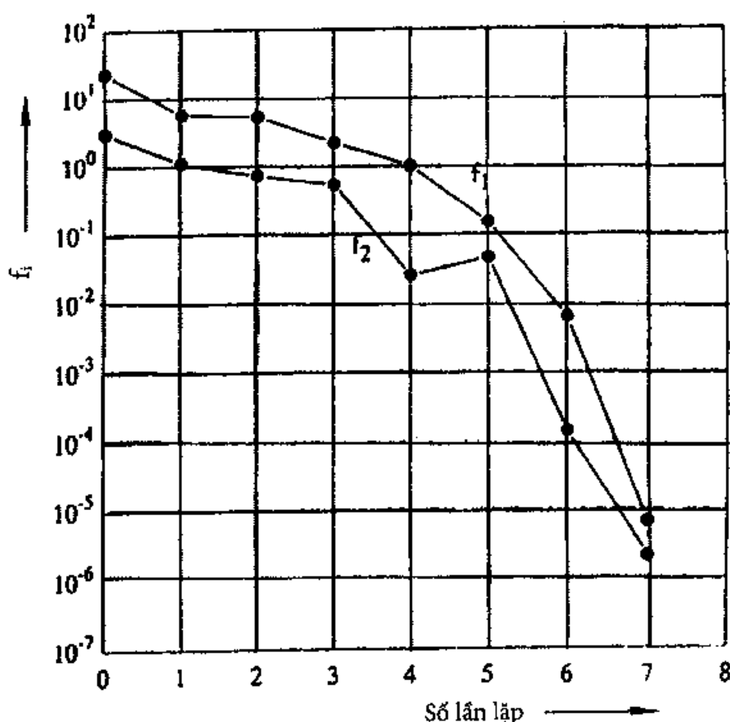
Nghiệm của hệ phương trình tuyến tính trên sẽ là:

$$\begin{aligned} \Delta x_1 &= \Delta x_{1m} \\ \Delta x_2 &= \Delta x_{2m} \end{aligned} \tag{3.111}$$

Từ đây sẽ tìm được nghiệm gần đúng của hệ phương trình phi tuyến:

$$\begin{aligned} x_{1,m+1} &= x_{1,m} + \Delta x_{1,m} \\ x_{2,m+1} &= x_{2,m} + \Delta x_{2,m} \end{aligned} \tag{3.112}$$

Do hệ phương trình tuyến tính chỉ là hệ gần đúng của hệ phương trình phi tuyến nên nghiệm tìm được chỉ là nghiệm gần đúng. Để tăng độ chính xác của nghiệm gần đúng tìm được cần phải lặp lại quá trình giải ở trên bằng cách lấy các giá trị gần đúng tìm được $x_{1,m+1}$ và $x_{2,m+1}$ làm các giá trị đầu. Hình 3.42a thể hiện sự phụ thuộc của các giá trị của hàm f_1 và f_2 vào số lần lặp. Các giá trị này tiến gần đến giá trị không với tốc độ tăng dần.



Hình 3.42a. Giải hệ hai phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton – Raphson.

Ví dụ 3.4: Giải hệ hai phương trình bậc hai bằng phương pháp Newton – Raphson

Hệ phương trình:

$$f_1 = 3\left(x_1^2 + x_2^2\right) - 10x_1 - 14x_2 + 23 = 0$$
$$f_2 = x_1^2 - 2x_1 - x_2 + 3 = 0$$

Bài giải

1– Tính $\frac{\partial f_1}{\partial x_1} = 6x_1 - 10$; $\frac{\partial f_1}{\partial x_2} = 6x_2 - 14$; $\frac{\partial f_2}{\partial x_1} = 2x_1 - 2$; $\frac{\partial f_2}{\partial x_2} = -1$

2 – Chọn giá trị đầu $x_{1.0} = 0$, $x_{2.0} = 0$.

3 – Chuỗi Taylor của hệ:

$$f_1 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)\Delta x_1 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right)\Delta x_2 = 0$$
$$f_2 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right)\Delta x_1 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)\Delta x_2 = 0$$

4 – Thủ tục lặp:

m = 0

Tại các giá trị: $x_1 = x_{1.0} = 0$, $x_2 = x_{2.0} = 0$, hệ có dạng:

$$23 - 10\Delta x_1 - 14\Delta x_2 = 0$$
$$3 - 2\Delta x_1 - 1.\Delta x_2 = 0$$

Rút ra: $\Delta x_1 = 1{,}0555$ $\Delta x_2 = 0{,}88888$

$$x_1 = x_{1.0} + \Delta x_1 = 0 + 1{,}0555 = 1{,}0555$$
$$x_2 = x_{2.0} + \Delta x_2 = 0 + 0{,}88888 = 0{,}88888$$

m = 1

$$x_{11} = x_1 = 1{,}0555$$
$$x_{21} = x_2 = 0{,}88888$$

Hệ có dạng: $5{,}7129 - 3{,}6666\Delta x_1 - 8{,}6666\Delta x_2 = 0$

$1{,}1141 + 0{,}1111\Delta x_1 - 1{,}0\Delta x_2 = 0$

Rút ra: $\Delta x_1 = -0{,}85177$ $\Delta x_2 = 1{,}0195$

$$x_1 = 1{,}0555 - 0{,}85177 = 0{,}20377$$
$$x_2 = 0{,}88888 + 1{,}0195 = 1{,}9084$$

m = 2

$$x_{12} = x_1 = 0{,}20377$$
$$x_{22} = x_2 = 1{,}9084$$

Hệ có dạng:

$$5{,}2950 - 8{,}7773\Delta x_1 - 2{,}5493\Delta x_2 = 0$$
$$0{,}72552 - 1{,}5924\Delta x_1 - 1{,}0\Delta x_2 = 0$$

Rút ra: $\Delta x_1 = 0,73033$ $\Delta x_2 = -0,43748$

và $x_1 = 0,93410$; $x_2 = 1,4709$.

m = 3

$$x_{13} = x_1 = 0,93410$$
$$x_{23} = x_2 = 1,4709$$

Hệ có dạng:

$$2,1743 - 4,3953\Delta x_1 - 5,1742\Delta x_2 = 0$$

$$0,53338 - 0,13178\Delta x_1 - 1,0\Delta x_2 = 0$$

Rút ra: $\Delta x_1 = -0,15767$ $\Delta x_2 = 0,55416$

và $x_1 = 0,77643$ $x_2 = 2,0251$

Tương tự:

m = 4 $x_1 = 0,98684$ $x_2 = 1,9559$

m = 5 $x_1 = 0,99551$ $x_2 = 1,9998$

m = 6 $x_1 = 0,99999$ $x_2 = 1,9999$

m = 7 $x_1 = 1,0$ $x_2 = 2,0$

Do số lượng phương trình MESH rất lớn nên để tiện lợi, thuật toán Newton – Raphson được viết ở dạng ma trận. Nếu các phương trình và các biến được nhóm theo số thứ tự của các bậc cân bằng thì ma trận các đạo hàm riêng cần cho phương pháp Newton – Raphson sẽ được thể hiện ở dạng rất tiện lợi cho việc tính toán. Khi đó, số lượng phép tính và dung lượng bộ nhớ cần cho quá trình tính toán sẽ giảm mạnh.

Véc tơ biến **X**:

$$\boldsymbol{X} = \begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ . \\ . \\ x_j \\ . \\ . \\ x_n \end{Bmatrix} \quad \text{với} \quad \begin{Bmatrix} x_1 = \left[l_{1,1}.....l_{k,1}, g_{1,1}.....g_{k,1}, t_1 \right] \\ x_2 = \left[l_{1,2}.....l_{k,2}, g_{1,2}.....g_{k,2}, t_2 \right] \\ . \\ . \\ x_j = \left[l_{1,j}.....l_{k,j}, g_{1,j}.....g_{k,j}, t_j \right] \\ . \\ . \\ x_n = \left[l_{1,n}.....l_{k,n}, g_{1,n}.....g_{k,n}, t_n \right] \end{Bmatrix} \quad (3.113)$$

Véc tơ hàm **F**:

$$\boldsymbol{F}=\begin{Bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ . \\ . \\ F_j \\ . \\ . \\ F_n \end{Bmatrix} \quad \text{với} \quad \begin{Bmatrix} F_1=\left[M_{1,1}.....M_{k,1},E_{1,1}.....E_{k,1},H_1\right] \\ F_2=\left[M_{1,2}.....M_{k,2},E_{1,2}.....E_{k,2},H_2\right] \\ . \\ . \\ F_j=\left[M_{1,j}.....M_{k,j},E_{1,j}.....E_{k,j},H_j\right] \\ . \\ . \\ F_n=\left[M_{1,n}.....M_{k,n},E_{1,n}.....E_{k,n},H_n\right] \end{Bmatrix} \qquad (3.114)$$

Với các ký hiệu trên, chuỗi Taylor của các hàm số ở vùng lân cận của giá trị gần đúng X_m có dạng:

$$\boldsymbol{F}\left(X_m\right)+\boldsymbol{J}\left(X_m\right).\Delta X=0 \qquad (3.115)$$

Ở đây: $\boldsymbol{J}$ – ma trận Jacobi của các đạo hàm riêng $\frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial \boldsymbol{X}}$ của tất cả các hàm số theo tất cả các biến.

Ở dạng tổng quát ma trận Jacobi được thể hiện trên hình 3.42b

$$\mathbf{J}=\begin{matrix}
\frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \frac{\partial F_1}{\partial x_3} \cdots\cdots & \frac{\partial F_1}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_1}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \\
\frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \frac{\partial F_2}{\partial x_3} \cdots\cdots & \frac{\partial F_2}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_2}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \\
\frac{\partial F_3}{\partial x_1} & \frac{\partial F_3}{\partial x_2} & \frac{\partial F_3}{\partial x_3} \cdots\cdots & \frac{\partial F_3}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_3}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_3}{\partial x_n} \\
\cdots\cdots & & & & & \\
\cdots\cdots & & & & & \\
\cdots\cdots & & & & & \\
\cdots\cdots & & & & & \\
\frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_1} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_2} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_3} \cdots\cdots & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_n} \\
\frac{\partial F_n}{\partial x_1} & \frac{\partial F_n}{\partial x_2} & \frac{\partial F_n}{\partial x_3} \cdots\cdots & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_n}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_n}{\partial x_n}
\end{matrix}$$

Hình 3.42b. Dạng tổng quát của ma trận Jacobi bao gồm n^2 ma trận con (n – số bậc cân bằng của tháp)

Ma trận này có $n \times n$ số hạng $\frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial \boldsymbol{X}}$ (n – số bậc cân bằng của tháp). Mỗi một số hạng là một ma trận con của các đạo hàm riêng của tất cả các hàm số của một bậc theo tất cả các biến. Mỗi ma trận con có $(2k+1)$ phần tử (ở đây k – số cấu tử). Như vậy, ma trận Jacobi có tất cả $n^2\left(2k+1\right)$ phần tử. Ví dụ,

khi tách hỗn hợp 5 cấu tử trong tháp có 50 bậc thì số phần tử của ma trận Jacobi là 302.500. Tuy nhiên, như sẽ chỉ ra dưới đây, đa số các phần tử trên đều bằng không.

Các phương trình (3.115) tạo thành hệ phương trình tuyến tính đối với ΔX. Hệ phương trình này có thể giải bằng phương pháp nghịch đảo ma trận với ma trận nghịch đảo J^{-1}:

$$\Delta X = -F(X_m).J^{-1}(X_m) \qquad (3.116)$$

Giá trị gần đúng của các nghiệm của hệ phương trình phi tuyến (3.114) được tìm theo công thức:

$$X_{m+1} = X_m + \Delta X \qquad (3.117)$$

Ở đây: ΔX – các giá trị hiệu chỉnh tìm được theo phương trình (3.116). Nếu như các hàm F là tuyến tính thì các giá trị hiệu chỉnh này sẽ làm cho các hàm số nhận các giá trị bằng không.

Đối với các hàm phi tuyến, X_{m+1} là các giá trị gần đúng của nghiệm, vì vậy, để tăng độ chính xác của các giá trị này thì thủ tục tính toán ở trên cần phải được lặp lại.

Do số biến và số phương trình MESH rất lớn nên thủ tục giải các phương trình này rất phức tạp và tốn nhiều thời gian. Chi tiết hơn về phương pháp giải các phương trình MESH xem trong phần sau đây.

$$J = \begin{bmatrix}
\frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \frac{\partial F_1}{\partial x_3} \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_1}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \\
\frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \frac{\partial F_2}{\partial x_3} \cdots & \frac{\partial F_2}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_2}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \\
\frac{\partial F_3}{\partial x_1} & \frac{\partial F_3}{\partial x_2} & \frac{\partial F_3}{\partial x_3} \cdots & \frac{\partial F_3}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_3}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_3}{\partial x_n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_1} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_2} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_3} \cdots & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_n} \\
\frac{\partial F_n}{\partial x_1} & \frac{\partial F_n}{\partial x_2} & \frac{\partial F_n}{\partial x_3} \cdots & \frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_{n-2}} & \frac{\partial F_n}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial F_n}{\partial x_n}
\end{bmatrix}$$

Hình 3.43. Ma trận Jacobi của tháp chưng luyện
Ma trận có cấu trúc ba đường chéo với n + 2(n – 1) ma trận con khác không.

3.4.1.3.2. Ma trận Jacobi

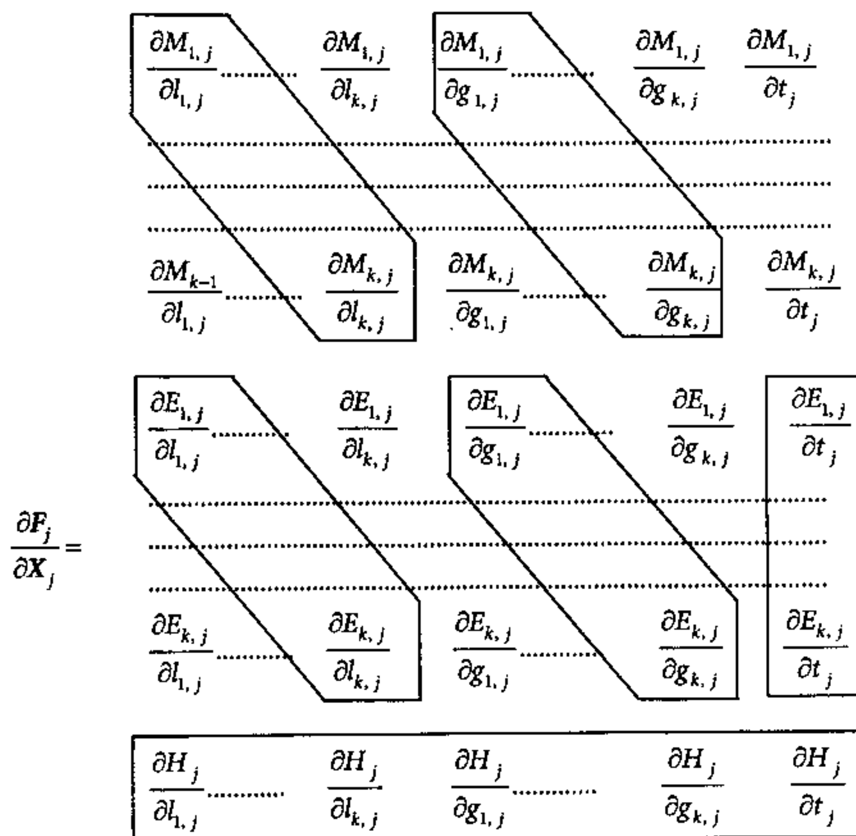
Trong trường hợp tổng quát, ma trận Jacobi là ma trận có kích cỡ rất lớn (hình 3.42b). Tuy nhiên, trong hệ phương trình MESH sử dụng các hàm đã biến tính của tháp chưng cất, các hàm F_j chỉ phụ thuộc vào các biến của ba bậc kế tiếp nhau $(J-1)$, j và $(J+1)$, vì vậy chỉ có các số hạng nằm trên

ba đường chéo (đã được đặt trong đường bao trên hình 3.43) lấy các giá trị khác không. Tất cả các số hạng còn lại (nằm ngoài đường bao) sẽ lấy các giá trị bằng không. Như vậy, ma trận Jacobi trong trường hợp này sẽ có dạng đặc biệt – dạng ba đường chéo. Do các số hạng $\frac{\partial F}{\partial X}$ là các ma trận con hoặc là ở dạng các khối nên ma trận Jacobi trong trường hợp này được gọi là ma trận khối ba đường chéo.

Ma trận ba đường chéo có $n+2(n-1)$ các ma trận con khác không, với mỗi ma trận con có $(2k+1)^2$ phần tử. Nhiều phần tử trong số này lại lấy các giá trị bằng không. Ma trận con cho số hạng $\frac{\partial F}{\partial X_{j-1}}$ (đây là các đạo hàm riêng của các hàm số của bậc thứ *j* theo các biến của bậc thứ (*j* – 1) được thể hiện trên hình 3.44). Trong ma trận con này đại đa số các phần tử đều lấy giá trị không vì các hàm của bậc thứ *j* chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của lỏng tại bậc thứ (*j* – 1) như lưu lượng dòng cấu tử $l_{i,j-1}$ và nhiệt độ t_{j-1}. Ví dụ, như đã thấy từ phương trình (3.107), cân bằng vật chất của cấu tử i chỉ phụ thuộc vào lưu lượng của chính cấu tử này tại bậc thứ $(j-1)$.Trong khi đó hàm cân bằng pha lại không phụ thuộc vào bất kỳ biến nào của bậc thứ (*j* – 1), còn hàm enthalpy lại phụ thuộc vào cả lưu lượng dòng lỏng và nhiệt độ t_{j-1} của bậc thứ $(j-1)$. Như vậy tất cả các phần tử (trừ các phần tử nằm trong các đường bao) của ma trận con trên hình 3.44 đều lấy giá trị bằng không.

$$\frac{\partial F_j}{\partial X_{j-1}} = \begin{array}{ccccc}
\frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{k,j-1}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial g_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial g_{k,j-1}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial t_{j-1}} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\frac{\partial M_{k-1}}{\partial l_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial M_{k,j}}{\partial l_{k,j-1}} & \frac{\partial M_{k,j}}{\partial g_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial M_{k,j}}{\partial g_{k,j-1}} & \frac{\partial M_{k,j}}{\partial t_{j-1}} \\
\frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{k,j-1}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial g_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial g_{k,j-1}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial t_{j-1}} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\frac{\partial E_{k,j}}{\partial l_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial E_{k,j}}{\partial l_{k,j-1}} & \frac{\partial E_{k,j}}{\partial g_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial E_{k,j}}{\partial g_{k,j-1}} & \frac{\partial E_{k,j}}{\partial t_{j-1}} \\
\frac{\partial H_j}{\partial l_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial H_j}{\partial l_{k,j-1}} & \frac{\partial H_j}{\partial g_{1,j-1}} \cdots & \frac{\partial H_j}{\partial g_{k,j-1}} & \frac{\partial H_j}{\partial t_{j-1}}
\end{array}$$

Hình 3.44. Cấu trúc của các ma trận con thuộc đường chéo ở phía trên đường chéo chính của ma trận Jacobi.
Số lượng các phần tử khác không sẽ bằng n + 2(n – 1).



Hình 3.45. Cấu trúc của các ma trận con trên đường chéo chính. Số lượng các phần tử khác không sẽ bằng $k^2 + 5k + 1$

Ma trận con cho số hạng $\frac{\partial F}{\partial X_j}$ (đây là các đạo hàm riêng của các hàm số của bậc thứ *j* theo các biến cũng của bậc này) được thể hiện trên hình 3.45. Theo phương trình (3.107), cân bằng vật chất cho cấu tử *i* chỉ phụ thuộc vào lưu lượng dòng lỏng và dòng hơi cũng của cấu tử này. Trong khi đó, hàm cân bằng pha E_{ij} lại phụ thuộc vào cả lưu lượng dòng lỏng, lưu lượng dòng hơi và nhiệt độ của bậc thứ *j* này. Tương tự, hàm enthalpy cũng sẽ phụ thuộc vào các lưu lượng dòng lỏng, dòng hơi và nhiệt độ tại bậc thứ *j* này. Trên hình 3.45, các phần tử khác không của ma trận con sẽ được đặt trong các đường bao.

Ma trận con cho số hạng $\frac{\partial F}{\partial X_{j+1}}$ (đây là các đạo hàm riêng của các hàm số của bậc thứ *j* theo các biến của bậc thứ (*j* + 1)) được thể hiện trên hình 3.46. Các hàm của bậc thứ *j* chỉ phụ thuộc vào các thông số $g_{i,j+1}$ và t_{j+1} của dòng hơi tại bậc thứ (*j* + 1). Các phương trình cân bằng vật chất của cấu tử *i* chỉ phụ thuộc vào lưu lượng dòng hơi $g_{i,j+1}$ cũng của cấu tử *i* tại bậc thứ $(j+1)$. Trong khi đó, hàm enthalpy H_j lại phụ thuộc vào cả lưu lượng dòng hơi $g_{i,j+1}$ và nhiệt độ t_{j+1} tại bậc thứ $(j+1)$. Các phần tử trên của ma trận con sẽ lấy các giá trị khác không và được đặt trong các đường bao trên hình 3.46. Tất cả các phần tử còn lại của ma trận con đều lấy giá trị bằng không.

$$
\frac{\partial F_j}{\partial X_{j+1}} =
\begin{array}{ccccc}
\frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{k,j+1}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial g_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial g_{k,j+1}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial t_{j+1}} \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
\frac{\partial M_{k,j}}{\partial l_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial M_{k,j}}{\partial l_{k,j+1}} & \frac{\partial M_{k,j}}{\partial g_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial M_{k,j}}{\partial g_{k,j+1}} & \frac{\partial M_{k,j}}{\partial t_{j+1}} \\
\frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{k,j+1}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial g_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial g_{k,j+1}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial t_{j+1}} \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
\frac{\partial E_{k,j}}{\partial l_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial E_{k,j}}{\partial l_{k,j+1}} & \frac{\partial E_{k,j}}{\partial g_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial E_{k,j}}{\partial g_{k,j+1}} & \frac{\partial E_{k,j}}{\partial t_{j+1}} \\
\frac{\partial H_{j}}{\partial l_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial H_{j}}{\partial l_{k,j+1}} & \frac{\partial H_{j}}{\partial g_{1,j+1}} \cdots\cdots & \frac{\partial H_{j}}{\partial g_{k,j+1}} & \frac{\partial H_{j}}{\partial t_{j+1}}
\end{array}
$$

Hình 3.46. Cấu trúc của các ma trận con trên đường chéo ở phía dưới đường chéo chính của ma trận Jacobi. Số lượng các phần tử khác không sẽ bằng 2k + 1

Mỗi ma trận con trên đường chéo phụ có $2k+1$ phần tử khác không. Trong khi đó, các ma trận con trên đường chéo chính có k^2+5k+1 phần tử khác không. Tổng cộng, ma trận Jacobi có $2(n-1).(2k+1)+n(k^2+5k+1)$ phần tử khác không. Nếu trong hệ có 5 cấu tử và tháp có n = 50 bậc, sẽ chỉ có 3628 trong số 302500 phần tử khác không. Điều này có nghĩa là khoảng 99% số phần tử của ma trận Jacobi sẽ lấy giá trị bằng không. Vì vậy, áp dụng các phương pháp biến đổi các ma trận thưa sẽ đem lại hiệu quả rất cao khi tiến hành giải hệ các phương trình MESH [Naphtali và Sandholm, 1971].

3.4.1.3.3. Các đạo hàm riêng

Để thành lập được ma trận Jacobi cần phải tính được các phần tử khác không của các đạo hàm riêng $\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{X}}$ cho tất cả các hàm số. Các kết quả tính toán được dẫn trong bảng 3.1.

Các đạo hàm riêng của các phương trình cân bằng vật chất M_{ij} được xác định rất đơn giản. Các đạo hàm riêng này lấy các giá trị + 1, $-(1+S_{Lj})$ hoặc $-(1+S_{Gj})$.

Việc lấy đạo hàm riêng của các hàm cân bằng pha sẽ phức tạp hơn vì cần phải lấy đạo hàm của các tích của các hàm số và chỉ có một số ít trong số các đạo hàm này có thể lấy được bằng phương pháp giải tích. Trong bảng 3.1 có dẫn các đạo hàm riêng của các hệ số cân bằng pha K_{ij} theo các biến: nồng độ của lỏng, nồng độ của hơi và nhiệt độ. Các biểu thức cụ thể của các đạo hàm này phụ thuộc vào dạng

cụ thể của phương trình dùng để mô tả cân bằng pha lỏng – hơi (hoặc ở dạng sử dụng enthalpy dư như trong phương trình UNIQUAC, UNIFAC..., hoặc sử dụng các phương trình trạng thái như phương trình Redlich Kwong...).

Trong đại đa số các trường hợp, để xác định các đạo hàm riêng của các hàm số thường sử dụng phương pháp số để tính gần đúng theo công thức:

$$\frac{\partial F}{\partial X}=\frac{f(X+\Delta X)-f(X-\Delta X)}{2.\Delta X} \qquad (3.118)$$

Bảng 3.1. Đạo hàm riêng của các hàm cân bằng vật chất, cân bằng pha và các hàm enthalpy

Hàm cân bằng vật chất M_i:

$$\left(\frac{\partial M_{i,j}}{\partial l_{i,j-1}}\right)=1;\quad \left(\frac{\partial M_{i,j}}{\partial l_{i,j}}\right)=-\left(1+S_{L,j}\right);\quad \left(\frac{\partial M_{i,j}}{\partial g_{i,j}}\right)=-\left(1+S_{G,j}\right);\quad \left(\frac{\partial M_{i,j}}{\partial g_{i,j+1}}\right)=1$$

Hàm cân bằng pha E_i:

$$\left(\frac{\partial E_{i,j}}{\partial l_{m,j}}\right)=g_{i,j}-\left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial l_{m,j}}\right).l_{i,j}.\sum_{z=1}^{k}g_{z,j}-K_{i,j}.\delta_{i,m}.\sum_{z=1}^{k}g_{z,j}$$

Ở đây: $\delta_{i,m}=1$ cho $i=m$ và $\delta_{i,m}=0$ cho $i\neq m$

$$\left(\frac{\partial E_{i,j}}{\partial g_{m,j}}\right)=\delta_{i,m}.\sum_{z=1}^{k}l_{z,j}-\left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial g_{m,j}}\right)l_{i,j}.\sum_{z=1}^{k}g_{z,j}-K_{i,j}.l_{i,j}$$

$$\left(\frac{\partial E_{i,j}}{\partial t_j}\right)=\left(\frac{\partial K_{i,j}}{\partial t_j}\right)l_{i,j}.\sum_{z=1}^{k}g_{z,j}$$

Hàm enthalpy H:

$$\left(\frac{\partial H_j}{\partial l_{m,j-1}}\right)=\left(\frac{\partial h_{L,j-1}}{\partial l_{m,j-1}}\right).\sum_{z=1}^{k}l_{z,j-1}+h_{L,j-1};\quad \left(\frac{\partial H_j}{\partial t_{j-1}}\right)=\left(\frac{\partial h_{L,j-1}}{\partial t_{j-1}}\right).\sum_{z=1}^{k}l_{z,j-1}$$

$$\left(\frac{\partial H_j}{\partial l_{m,j}}\right)=-\left(\left(\frac{\partial h_{L,j}}{\partial l_{m,j}}\right).\sum_{z=1}^{k}l_{z,j}+h_{L,j}\right).\left(1+S_{L,j}\right)$$

$$\left(\frac{\partial H_j}{\partial g_{m,j}}\right)=-\left(\left(\frac{\partial h_{G,j}}{\partial g_{m,j}}\right).\sum_{z=1}^{k}g_{z,j}+h_{G,j}\right).\left(1+S_{G,j}\right)$$

$$\left(\frac{\partial H_j}{\partial t_j}\right)=-\left(\frac{\partial h_{L,j}}{\partial t_j}\right).\left(\sum_{z=1}^{k}l_{z,j}\right).\left(1+S_{L,j}\right)-\left(\frac{\partial h_{G,j}}{\partial t_j}\right).\left(\sum_{z=1}^{k}g_{z,j}\right).\left(1+S_{G,j}\right)$$

$$\left(\frac{\partial H_j}{\partial g_{m,j+1}}\right)=\left(\frac{\partial h_{G,j+1}}{\partial g_{m,j+1}}\right).\sum_{z=1}^{k}g_{z,j+1}+h_{G,j+1};\quad \left(\frac{\partial H_j}{\partial t_{j+1}}\right)=\left(\frac{\partial h_{G,j+1}}{\partial t_{j+1}}\right).\sum_{z=1}^{k}g_{z,j+1}$$

Các công thức trên được sử dụng để tính đạo hàm riêng của các hàm cân bằng pha, của các hàm enthalpy của lỏng h_L và enthalpy của hơi h_G (đặc biệt theo các biến là nồng độ của lỏng và của hơi).

Do hệ số cân bằng pha có thể tính theo công thức $K_i = \gamma_i . \frac{p_i}{p_t}$ và vì áp suất hơi phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ (trong khi đó hệ số hoạt độ γ_i thường rất ít phụ thuộc vào nhiệt độ) nên đạo hàm riêng của hệ số K_i theo nhiệt độ có thể tính gần đúng khá tốt theo công thức áp suất hơi bão hòa của Antoine $p_i^o = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{(t+C_i)}\right)$:

$$\left(\frac{\partial K_i}{\partial t}\right) = \frac{\gamma_i}{p_t} . \exp\left(A_i - \frac{B_i}{(t+C_i)}\right) . \frac{B_i}{(t+C_i)^2} \tag{3.119}$$

Đạo hệ riêng của các hàm enthalpy của lỏng h_L và enthalpy của hơi h_G theo nhiệt độ có thể tính gần đúng theo công thức:

$$\left(\frac{\partial h_L}{\partial t}\right) = C_L \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial h_G}{\partial t}\right) = C_G \tag{3.120}$$

Ở đây C_L, C_G – nhiệt dung riêng của hỗn hợp lỏng và hỗn hợp hơi. Các đại lượng C_L, C_G trong nhiều trường hợp thường được coi là không phụ thuộc vào nhiệt độ.

3.4.1.3.4. Chọn các giá trị đầu của các biến

Khi sử dụng phương pháp Newton – Raphson, việc chọn các giá trị đầu của các biến số có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hội tụ về nghiệm của hệ phương trình phi tuyến. Nếu các giá trị đầu của các biến được chọn tốt thì quá trình giải bằng phương pháp Newton – Raphson sẽ hội tụ nhanh về nghiệm. Trong trường hợp ngược lại, tốc độ hội tụ về nghiệm của hệ sẽ rất thấp (và trong một số trường hợp, quá trình tính lặp có thể bị phân kỳ). Một trong những khả năng chọn các giá trị đầu hợp lý của các biến là dựa vào đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu *F*.

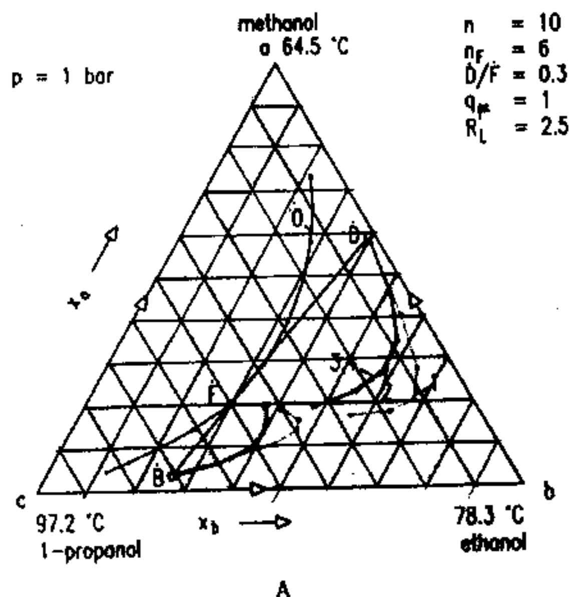
Khi số bậc cân bằng *n* của tháp tăng lên thì sự hội tụ của quá trình giải hệ phương trình MESH sẽ càng gặp nhiều khó khăn hơn. Trong những trường hợp này thường sử dụng chiến lược giải hệ bằng cách bắt đầu với một số lượng bậc khá nhỏ (một vài bậc). Sau khi quá trình giải đã hội tụ sẽ bắt đầu tăng dần số bậc của tháp và đồng thời khi đó sẽ chuyển phân bố nhiệt độ và phân bố dòng trong tháp từ số ít bậc lúc đầu sang số bậc đã tăng lên theo nguyên tắc tỷ lệ. Sau khi chuyển, các phân bố này sẽ được chọn làm phân bố đầu và quá trình giải hệ phương trình sẽ được lặp lại. Chiến lược trên sẽ được áp dụng một số lần cho tới khi đạt được số bậc cân bằng chính xác của tháp.

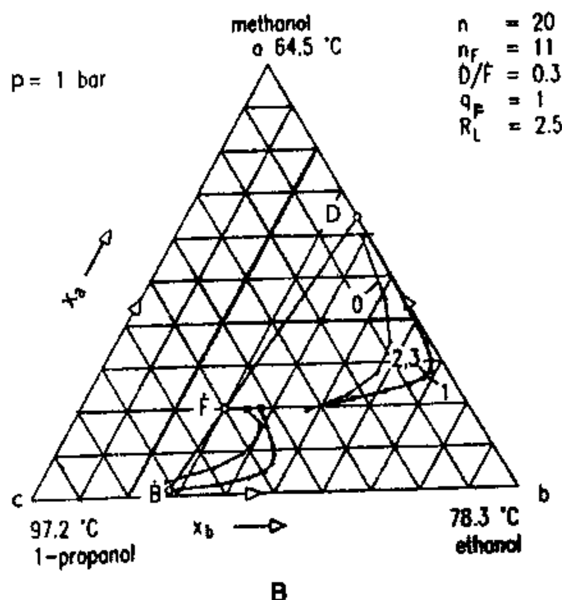
3.4.2. Ứng dụng phương pháp Newton – Raphson để giải hệ phương trình MESH biến tính cho chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử

3.4.2.1. Hệ ba cấu tử Methanol/Ethanol/1 – Propanol

Các thông số đầu của tháp bao gồm: Số bậc cân bằng của tháp *n*, vị trí đĩa tiếp liệu n_F, lượng sản phẩm đỉnh $\frac{D}{F}$, trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu (q_F) và chỉ số hồi lưu R_L.

Quá trình giải hệ phương trình MESH của hệ ba cấu tử bằng phương pháp Newton – Raphson được thể hiện trên hình 3.47.





Hình 3.47. Phân bố nồng độ của hệ Methanol/Ethanol/1 – Propanol ở trong tháp chưng luyện

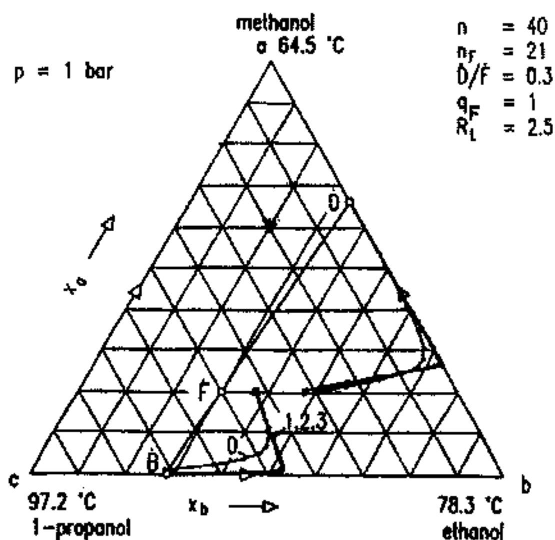
A – Kết quả xác định phân bố nồng độ trong tháp bằng phương pháp lặp (phương pháp Newton – Raphson) khi đường chưng cất đi qua điểm tiếp liệu F được chọn làm phân bố nồng độ đầu cho tháp có số bậc cân bằng n = 10.

B – Phân bố nồng độ trong tháp có số bậc cân bằng n = 20 khi phân bố nồng độ cho trường hợp n = 10 được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

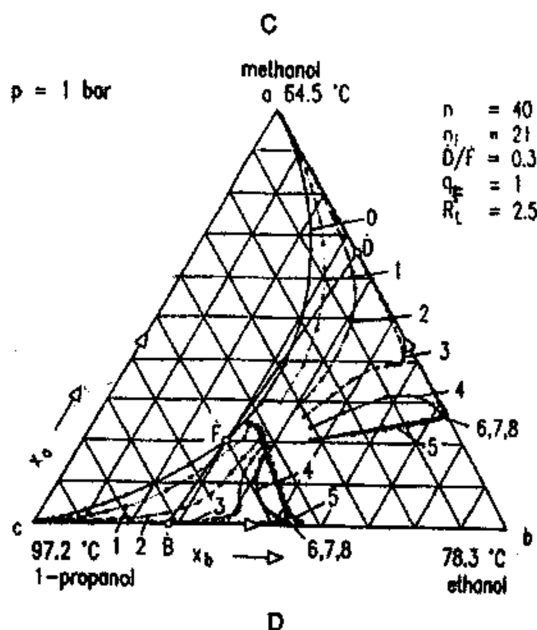
Các giá trị đầu của trạng thái lỏng và trạng thái hơi trong tháp được xác định dựa vào các kết quả tính đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu *F*. Lưu lượng các dòng cấu tử ở trong tháp sẽ xác định được từ nồng độ của lỏng x_i và nồng độ của hơi y_i khi chấp nhận giả thiết lưu lượng các dòng lỏng và dòng hơi đi trong tháp là một hằng số.

Phân bố nồng độ đầu được biểu diễn trên hình 3.47A với chỉ số "0". Phân bố nồng độ nhận được sau lần tính lặp thứ nhất được biểu diễn trên đồ thị tam giác với chỉ số "1". Chỉ số "2" được ký hiệu cho

phân bố nồng độ nhận được tại lần tính lặp thứ hai. Phân bố nồng độ này hầu như trùng với phân bố nồng độ nhận được của lần tính lặp thứ tư.



C



D

Hình 3.47 (tiếp theo)

C – Phân bố nồng độ trong tháp có số bậc cân bằng n = 40 khi phân bố nồng độ cho trường hợp n = 20 được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

D – Phân bố nồng độ trong tháp có số bậc cân bằng n = 40 khi đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

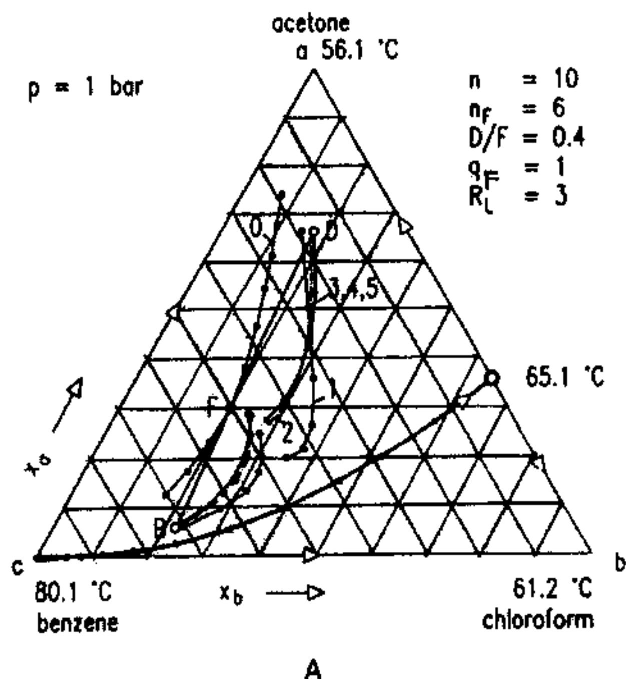
Hình 3.47B biểu diễn các kết quả tính phân bố nồng độ bằng phương pháp Newton – Raphson trong tháp chưng luyện có số bậc cân bằng n = 20. Ở trường hợp này, phân bố nồng độ nhận được cho tháp có số bậc cân bằng n = 10 đã được chọn làm phân bố đầu và với các giá trị đầu đã chọn này quá trình tính đã hội tụ chỉ sau 3 vòng lặp. Quá trình tính chuyển kết quả từ tháp có n = 20 sang tháp có n = 40 cũng chỉ cần ba vòng tính lặp (xem hình 3.47C).

Hình 3.47D biểu diễn các kết quả tính phân bố nồng độ trong tháp chưng luyện có số bậc cân bằng $n = 40$ khi đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F được chọn làm phân bố nồng độ đầu. Ở trường hợp này, do có sự khác nhau nhiều giữa phân bố nồng độ đầu và phân bố nồng độ cuối nên quá trình tính đã hội tụ sau 8 vòng lặp. Có thể thấy rất rõ từ hình 3.47D sự khác biệt rất lớn giữa các kết quả tính của hai lần lặp kế nhau và cũng có đôi chút ngạc nhiên khi cuối cùng quá trình tính cũng đã đạt được sự hội tụ.

3.4.2.2. Hệ ba cấu tử Axêton/Clorôphoóc/Benzen

Các kết quả tính tương tự cũng đã nhận được cho hệ Axêton/Clorôphoóc/Benzen (từ hình 3.48A đến hình 3.48I). Hệ trên có điểm đẳng phí cực đại hai cấu tử và đường biên giới chưng cất chạy từ cấu tử có nhiệt độ sôi cao c đến điểm đẳng phí cực đại.

Ở trường hợp này, lại một lần nữa chọn các số liệu từ kết quả tính đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F làm phân bố đầu (được ký hiệu bằng chỉ số "0" trên hình 3.48A). Phân bố nồng độ này nằm cách xa phía bên trái của phân bố nồng độ kết quả. Phân bố nồng độ nhận được sau lần tính lặp thứ nhất được ký hiệu bằng chỉ số "1" và nằm ở bên phải của phân bố nồng độ kết quả. Phân bố nồng độ sau lần tính lặp thứ 3, thứ 4 và thứ 5 nằm rất gần nhau. Nếu chọn phân bố này làm phân bố đầu thì cho tháp có $n = 20$, quá trình tính sẽ cho kết quả sau 4 vòng lặp (hình 3.48B). Để chuyển các kết quả nhận được cho tháp có $n = 20$ sang tháp có $n = 40$ cũng sẽ cần 4 vòng tính lặp (hình 3.48C). Tuy nhiên, cho tháp có số bậc cân bằng $n = 40$, nếu chọn đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F làm phân bố đầu thì quá trình tính lặp sẽ phức tạp hơn nhiều (hình 3.48D).



Hình 3.48. Phân bố nồng độ của hệ Axêton/Clorôphoóc/Benzen trong tháp chưng luyện

A – Tháp có số bậc cân bằng n = 10 khi đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

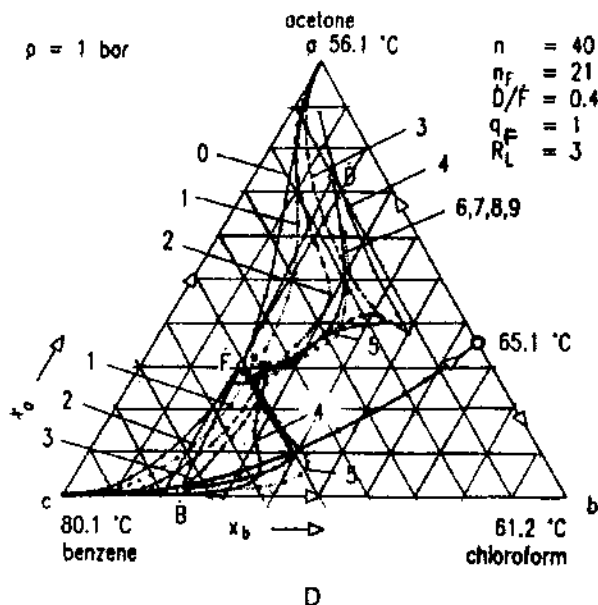
B

C

Hình 3.48 (tiếp theo)

B – Tháp có số bậc cân bằng n = 20 khi phân bố nồng độ cho trường hợp n = 10 được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

C – Phân bố nồng độ trong tháp có số bậc cân bằng n = 40 khi phân bố nồng độ cho trường hợp n = 20 được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

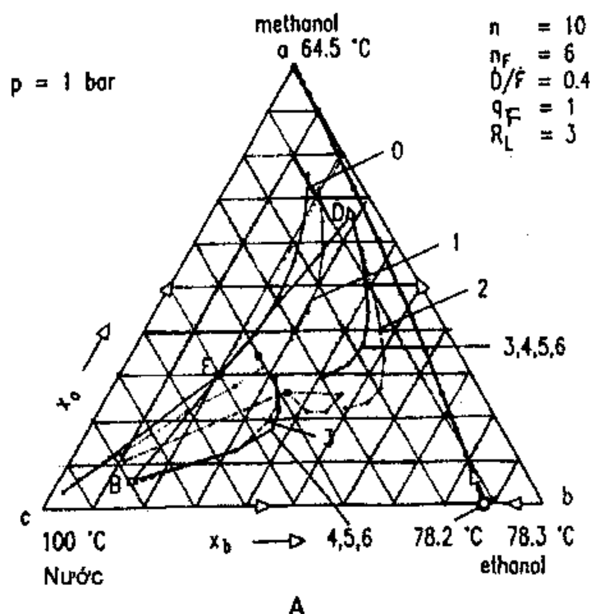


Hình 3.48 (tiếp theo)

D – Phân bố nồng độ trong tháp có số bậc cân bằng $n = 40$ khi đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

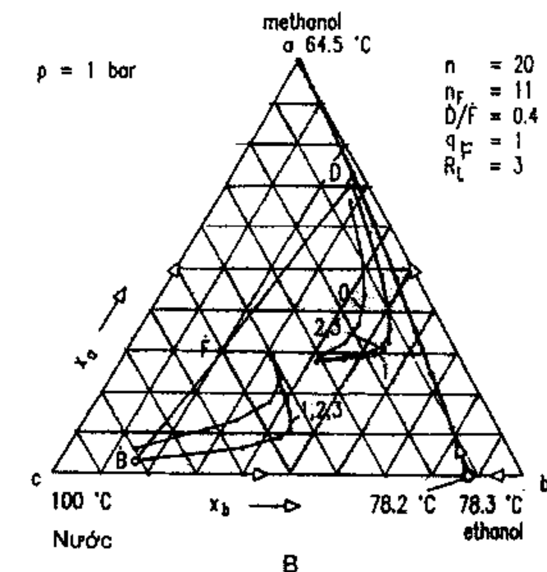
3.4.2.3. Hệ ba cấu tử Methanol/Ethanol/Nước

Hệ Methanol/Ethanol/Nước tạo điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử (hình 3.49A đến 3.49C) và có đường biên giới chưng cất đi từ điểm đẳng phí cực tiểu đến cấu tử a có nhiệt độ sôi thấp.

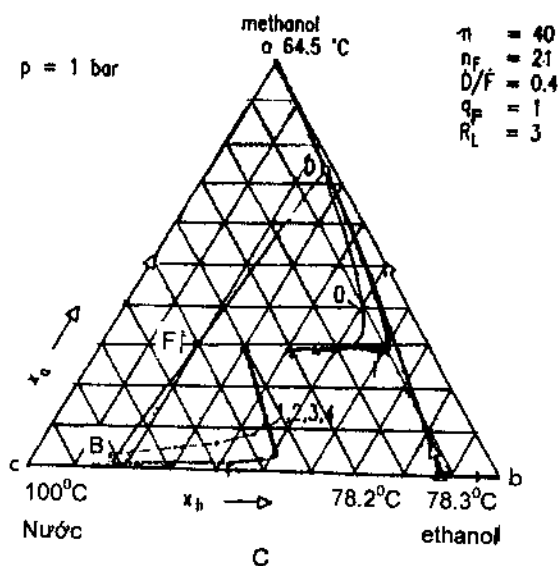


Hình 3.49. Phân bố nồng độ của hệ Methanol/Ethanol/Nước trong tháp chưng luyện

A – Tháp có số bậc cân bằng n = 10 khi đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F được chọn làm phân bố nồng độ đầu.



B



C

Hình 3.49 (tiếp theo)

B – Tháp có số bậc cân bằng n = 20 khi phân bố nồng độ cho trường hợp n = 10 được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

C – Phân bố nồng độ trong tháp có số bậc cân bằng n = 40 khi phân bố nồng độ cho trường hợp n = 20 được chọn làm phân bố nồng độ đầu.

Cho tháp có số bậc cân bằng $n = 10$, khi đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F được chọn làm phân bố đầu, thì để đạt được sự hội tụ của quá trình tính cần phải thực hiện 6 vòng tính lặp (hình 3.49A). Đặc biệt, khi phân bố nồng độ của lỏng trong tháp sau lần tính lặp thứ nhất không tốt thì số lần tính lặp có thể tăng lên, nhưng quá trình tính cuối cùng vẫn hội tụ về nghiệm.

Cho tháp có số bậc cân bằng $n = 20$ nhưng sử dụng phân bố nồng độ của trường hợp tháp có $n = 10$ làm phân bố nồng độ đầu thì chỉ cần số lần tính lặp bằng 3 đã đạt được sự hội tụ (hình 3.49B). Các kết quả tính chuyển từ tháp có số bậc cân bằng $n = 20$ sang tháp có số bậc cân bằng $n = 40$ được thể hiện trên hình 3.49C.

Trong trường hợp tháp có số bậc cân bằng $n = 40$ và nếu chọn đường chưng cất đi qua điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F làm phân bố nồng độ đầu, thì quá trình tính tháp sẽ không hội tụ.

Các chương trình tính dùng để mô phỏng các tháp chưng cất là các công cụ hiệu quả để thiết kế các quá trình và hệ thống chưng cất, đặc biệt cho trường hợp các hỗn hợp nhiều cấu tử không lý tưởng. Tuy nhiên các chương trình này không thể thay thế được các chuyên gia. Trong thực tế, không thể giải quyết các vấn đề phức tạp ngay cả khi có các chương trình tốt mà không có sự tham gia tích cực của các chuyên gia. Thực tế các chương trình mô phỏng có chất lượng tốt cũng tốt chỉ là các công cụ hỗ trợ hiệu quả cho các kỹ sư.

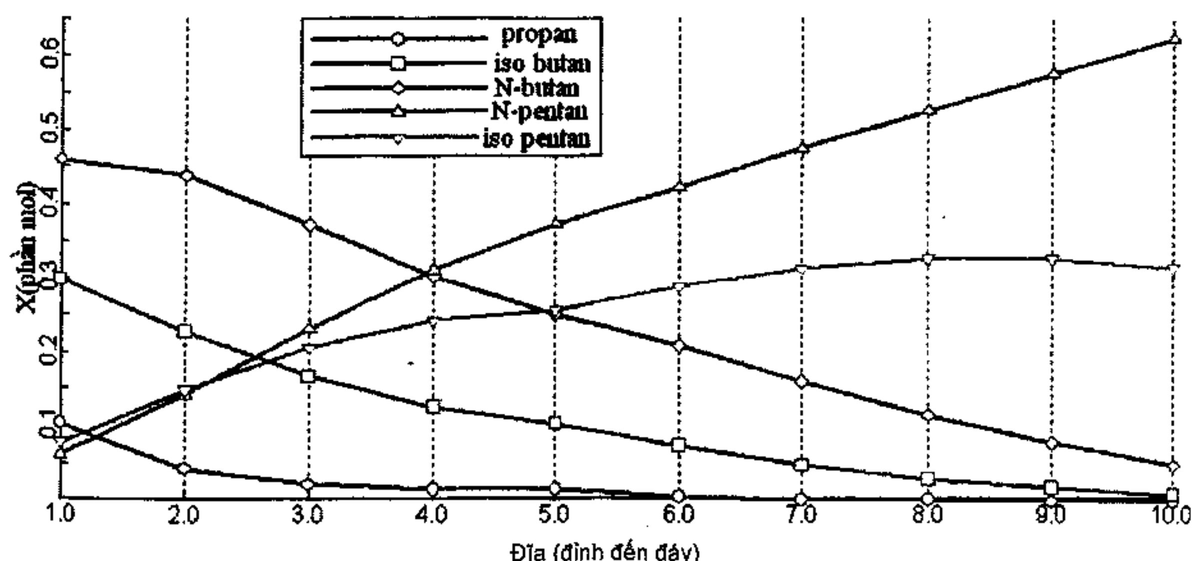
3.5. ỨNG DỤNG MÔ HÌNH TỔNG QUÁT CỦA THÁP CHƯNG LUYỆN HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ

Ngoài phương pháp Newton – Raphson dùng để giải hệ phương trình MESH của tháp chưng luyện một số phương pháp khác cũng đã được đề xuất. Phần tổng quan chi tiết về các phương pháp giải hệ phương trình MESH có thể tham khảo tài liệu [Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8^{th} edition]. Do có các phương pháp giải hiệu quả nên phạm vi ứng dụng của mô hình MESH ngày càng được mở rộng.

3.5.1. Ứng dụng mô hình tổng quát MESH cho tháp tách hỗn hợp năm cấu tử Propan/iso–Butan/n–Butan/iso–Pentan/n–Pentan

Tháp tách hỗn hợp trên có số bậc cân bằng $n = 10$, vị trí đĩa tiếp liệu $n_F = 6$, áp suất làm việc của tháp $P = 8{,}5$ atm, lượng sản phẩm đỉnh $\frac{D}{F} = 0{,}489$ và chỉ số hồi lưu $R_L = 2{,}6$. Hỗn hợp đầu có thành phần sau: $C_3 : 0{,}05$ phần mol, iso $- C_4 : 0{,}15$ phần mol, $n - C_4 : 0{,}25$ phần mol, iso $- C_5 : 0{,}20$ phần mol, $n - C_5 : 0{,}35$ phần mol.

Kết quả xác định phân bố nồng độ trong pha lỏng của các cấu tử trong hỗn hợp 5 cấu tử trên trong tháp chưng luyện được thể hiện trên hình 3.50.



Hình 3.50. Đồ thị phân bố nồng độ lỏng của các cấu tử Propan/iso – Butan/n – Butan/iso – Pentan/n – Pentan trong tháp chưng cất

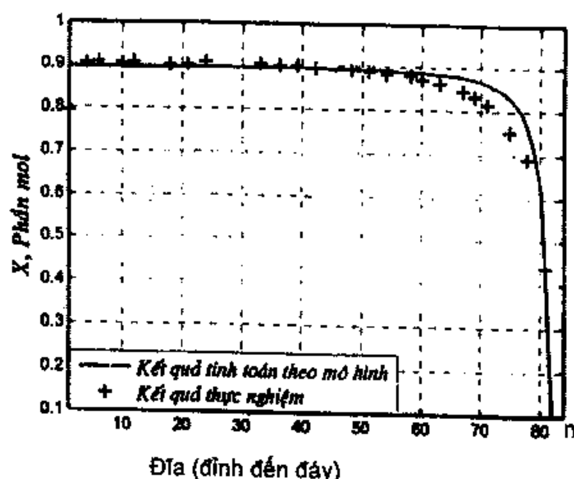
3.5.2. Ứng dụng mô hình tổng quát MESH cho tháp tách hỗn hợp rượu etylic – nước và các tạp chất nhận được bằng phương pháp lên men

Một trong những hỗn hợp nhiều cấu tử thường gặp trong công nghiệp chính là dung dịch gồm rượu êtylíc – nước và các cấu tử tạp chất nhận được bằng phương pháp lên men từ tinh bột hoặc từ rỉ đường. Đây là một trong những dung dịch không lý tưởng rất điển hình và các cấu tử trong dung dịch có ảnh hưởng lẫn nhau rất phức tạp và gây rất nhiều khó khăn cho việc phân tách riêng các cấu tử. Dung dịch nhận được bằng phương pháp lên men này có thể bao gồm khoảng 50 cấu tử, trong đó chủ yếu là các cấu tử thuộc nhóm aldehyt, nhóm este, nhóm các axít và các rượu bậc cao. Do các cấu tử của hệ có nhiệt độ sôi nằm trong một khoảng hẹp, nên trong hệ khả năng tạo thành các hỗn hợp đẳng phí hai cấu tử, ba cấu tử là rất lớn. Ngoài ra, trong hệ cũng có khả năng xuất hiện các vùng dị thể gồm hai pha lỏng.

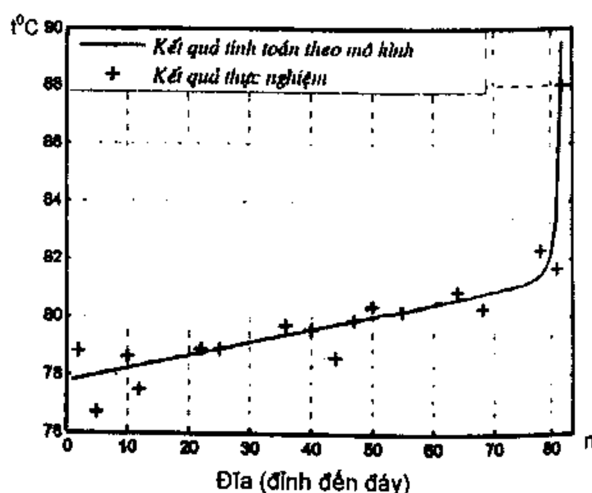
Do tính chất phức tạp của hệ rượu êtylíc – nước và các cấu tử tạp chất nên việc nghiên cứu hệ trên bằng phương pháp thực nghiệm nhằm đưa ra các sơ đồ tách hiệu quả sẽ gặp rất nhiều khó khăn. Ở đây sẽ ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chưng cất để khảo sát hành vi và phân bố nồng độ của các cấu tử ở trong tháp chưng cất. Các kết quả khảo sát sẽ tạo điều kiện để đánh giá hiệu quả của các sơ đồ tách đang làm việc cũng như tạo điều kiện để tổng hợp và tối ưu hóa các sơ đồ tách hỗn hợp phức tạp trên.

3.5.2.1. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chưng cất để xác định phân bố nồng độ của rượu etylic và phân bố nhiệt độ ở trong tháp

Khi tiến hành giải hệ phương trình MESH của tháp chưng cất ở chế độ hồi lưu hoàn toàn ($R_L \to \infty$) bằng thuật toán Newton – Raphson đã nhận được phân bố nồng độ của rượu êtylíc ở trong dòng lỏng và phân bố nhiệt độ ở trong tháp loại đĩa lỗ có ống chảy truyền có đường kính tháp D = 300 mm và gồm 82 đĩa thực tế (hình 3.51 và 3.52). Trên các hình này đồng thời cũng thể hiện các kết quả xác định phân bố nồng độ rượu êtylíc và nhiệt độ ở trong tháp bằng phương pháp thực nghiệm.



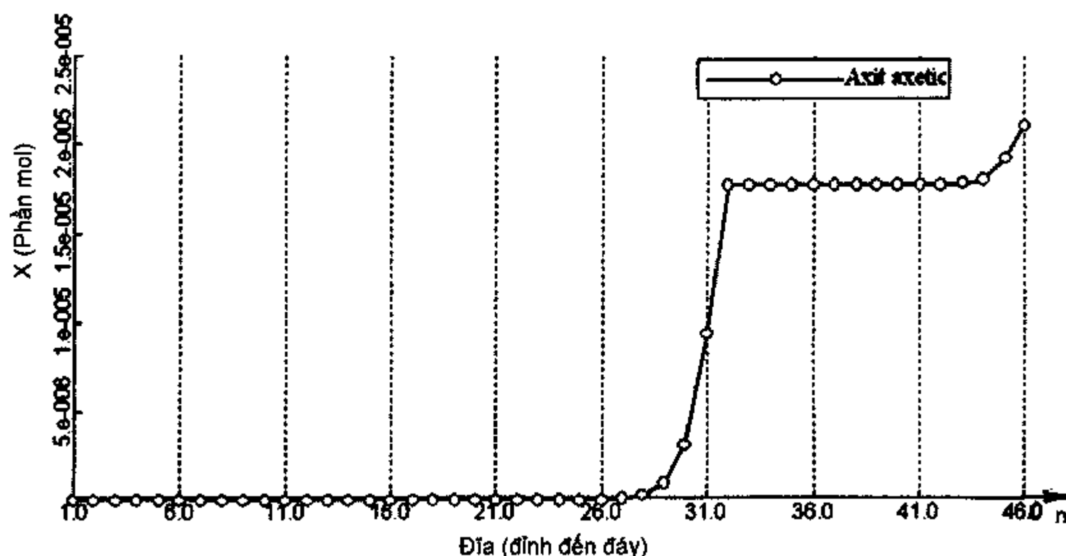
Hình 3.51. Phân bố nồng độ ethanol theo chiều cao tháp



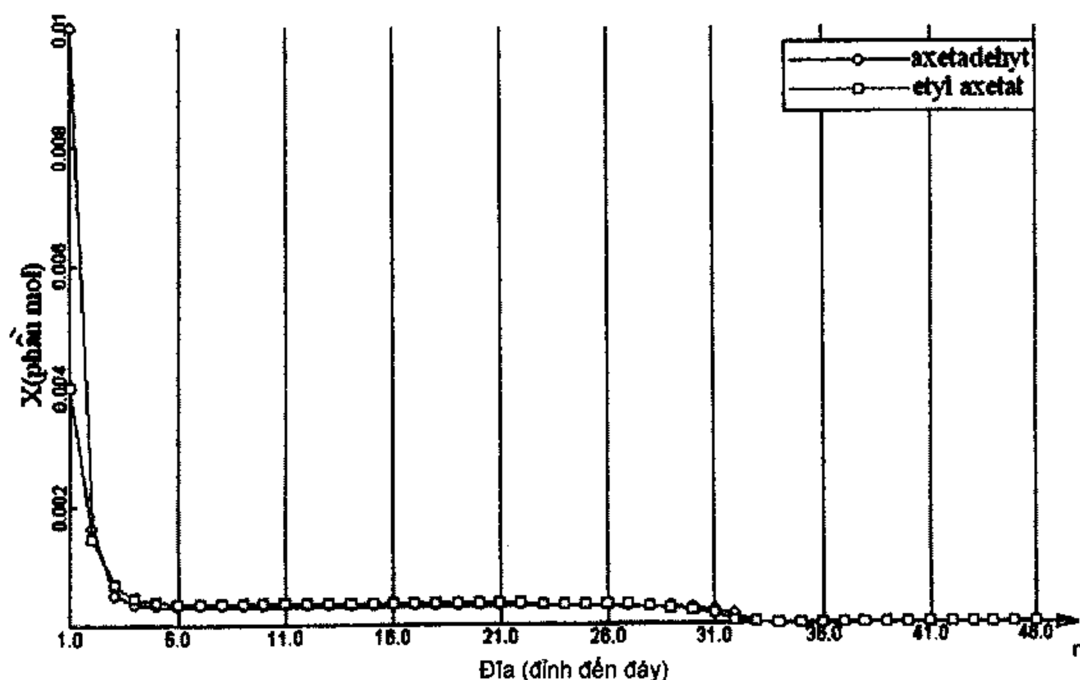
Hình 3.52. Phân bố nhiệt độ theo chiều cao tháp

3.5.2.2. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chưng cất để khảo sát hành vi của các cấu tử của hỗn hợp rượu êtylic – nước và các tạp chất ở trong tháp

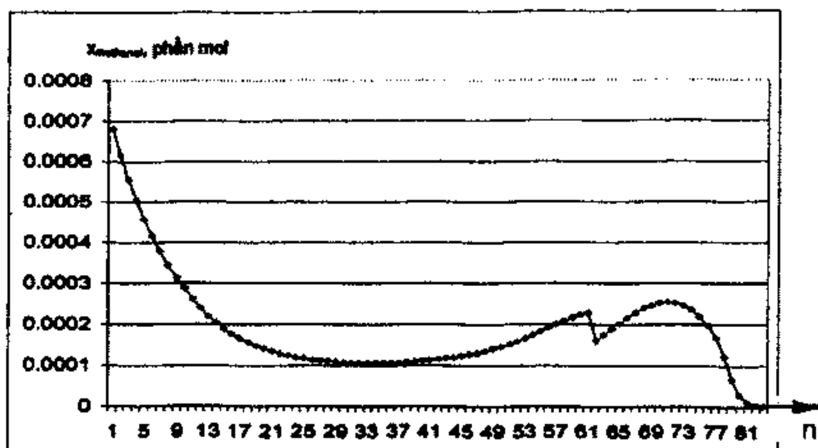
Hỗn hợp rượu êtylic – nước và các tạp chất là một dung dịch thực điển hình, vì vậy hành vi của các cấu tử của dung dịch này ở trong tháp chưng cất phụ thuộc vào nhiều yếu tố (như chỉ số hồi lưu, chỉ số hơi, nồng độ của rượu êtylic, trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu...). Các yếu tố này sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến phân bố nồng độ của các cấu tử ở trong tháp chưng cất. Các kết quả nghiên cứu về phân bố nồng độ của các cấu tử trong tháp chưng cất sẽ cho phép chọn chế độ hợp lý để tách các cấu tử từ hỗn hợp nhiều cấu tử. Các hình từ 3.53a đến 3.53e thể hiện các kết quả nhận được khi giải mô hình tổng quát của tháp chưng cất bằng thuật toán Newton – Raphson.



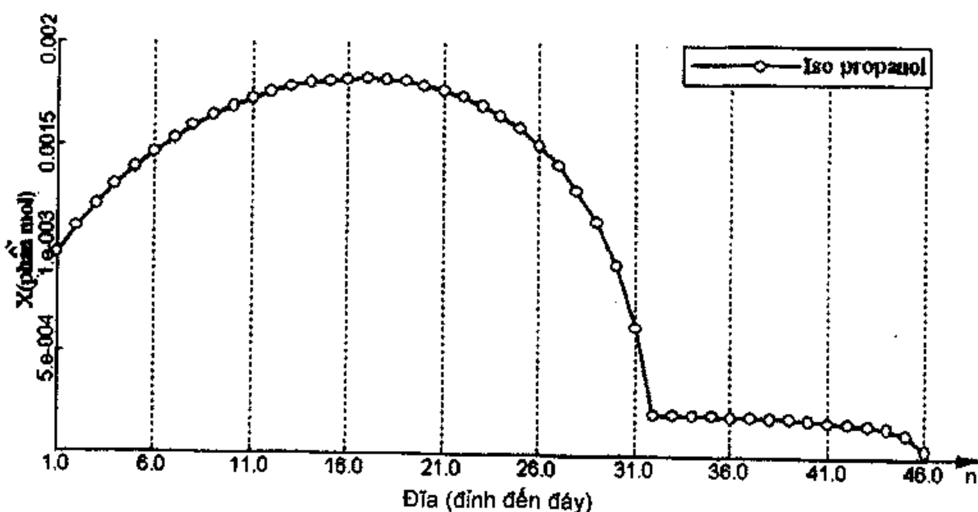
Hình 3.53a. Đồ thị phân bố nồng độ của axit axêtic dọc theo chiều cao tháp



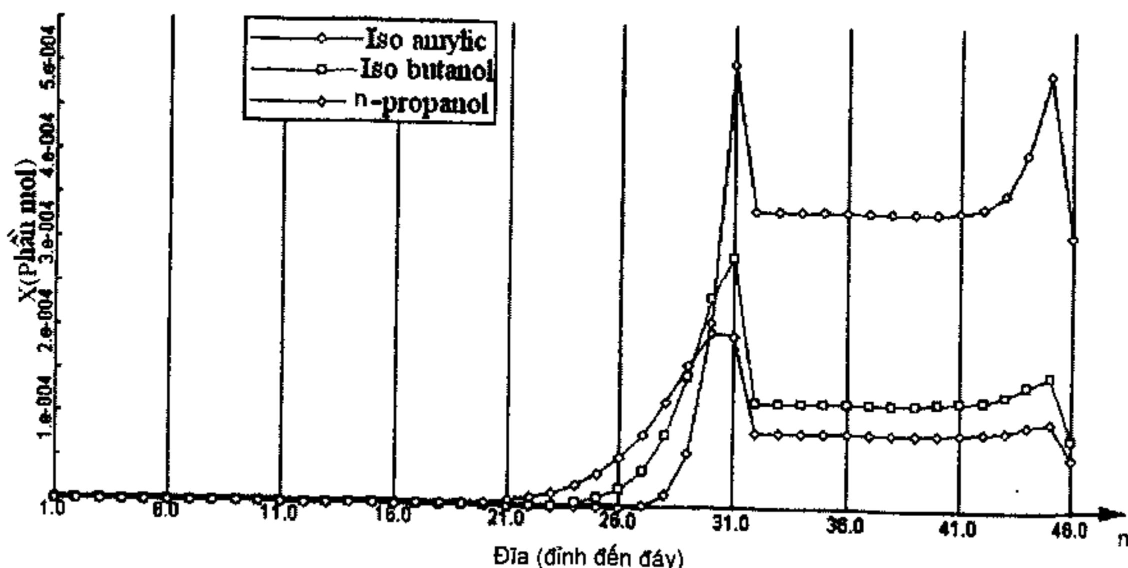
Hình 3.53b. Đồ thị phân bố nồng độ của Acetaldehyde và ethylacetat dọc theo chiều cao tháp



Hình 3.53c. Phân bố nồng độ của methanol trong tháp chưng cất



Hình 3.53d. Đồ thị phân bố nồng độ của iso – propanol theo chiều cao tháp chưng cất



Hình 3.53e. Đồ thị phân bố nồng độ của rượu iso – amylic, iso butanol, n – propanol dọc theo chiều cao của tháp chưng cất

3.5.2.3. Phân nhóm các cấu tử của hỗn hợp rượu êtylic – nước và các cấu tử theo hành vi ở trong tháp chưng cất

Các kết quả nghiên cứu về hành vi của các cấu tử trong tháp chưng cất nhận được ở trên cho dung dịch thực nhiều cấu tử cho thấy có thể chia các cấu tử trong dung dịch không lý tưởng thành bốn nhóm cấu tử sau:

a – Nhóm các cấu tử dễ bay hơi: Các cấu tử trong nhóm này luôn có hệ số bay hơi lớn hơn hệ số bay hơi của các cấu tử chính (ở đây là rượu êtylic) ở mọi nồng độ của cấu tử chính. Các cấu tử của nhóm này luôn tập trung ở trên đỉnh của tháp chưng cất (hình 3.53b). Đối với hỗn hợp rượu êtylic – nước và các cấu tử tạp chất, các cấu tử điển hình của nhóm này là các alđêhýt, ethyl – axêtát, diethyl – este...

b – Nhóm các cấu tử khó bay hơi: Các cấu tử trong nhóm này luôn có hệ số bay hơi nhỏ hơn hệ số bay hơi của cấu tử chính ở mọi nồng độ của cấu tử chính. Các cấu tử của nhóm này luôn tập trung ở dưới đáy của tháp chưng cất (hình 3.53a). Các cấu tử điển hình của nhóm này là axít axêtic, furfurol....

c – Nhóm các cấu tử trung gian: Độ bay hơi của các cấu tử của nhóm này phụ thuộc vào nồng độ của cấu tử chính (nồng độ ethanol). Khi nồng độ của cấu tử chính cao, độ bay hơi của các cấu tử thuộc nhóm này nhỏ hơn độ bay hơi của các cấu tử chính. Ngược lại, khi nồng độ của cấu tử chính nhỏ, độ bay hơi của các cấu tử này lại lớn hơn độ bay hơi của cấu tử chính. Vì vậy, các cấu tử của nhóm này sẽ tập trung ở vùng giữa của tháp chưng cất (hình 3.53d, 3.53e). Các cấu tử điển hình của nhóm này là iso – amyl alcohol, iso – butanol, n – propanol, iso – propanol...

d – Nhóm tạp vòng quanh: Các cấu tử thuộc nhóm này cũng có độ bay hơi phụ thuộc vào nồng độ của các cấu tử chính nhưng theo chiều ngược lại với các cấu tử thuộc nhóm các cấu tử trung gian. Khi nồng độ của cấu tử chính cao, độ bay hơi của các cấu tử thuộc nhóm này cao hơn độ bay hơi của cấu tử chính. Ngược lại, khi nồng độ của cấu tử chính thấp, độ bay hơi của các cấu tử này lại nhỏ hơn độ bay hơi của cấu tử chính. Vì vậy, các cấu tử của nhóm này có thể tập trung ở trên đỉnh hoặc ở dưới đáy của tháp chưng cất tùy theo nồng độ của cấu tử chính ở trong hỗn hợp (hình 3.53c). Cấu tử điển hình của nhóm tạp này là rượu mêtylic.

3.5.2.4. Nguyên tắc tách hỗn hợp nhiều cấu tử theo nhóm

Do các cấu tử thuộc cùng một nhóm trong hỗn hợp nhiều cấu tử có hành vi tương tự nhau ở trong tháp chưng cất nên tách các hỗn hợp nhiều cấu tử có thể thực hiện theo nguyên tắc tách theo nhóm. Để thiết kế các sơ đồ tách hỗn hợp nhiều cấu tử theo nhóm cần phải thực hiện các bước sau:

1– Chọn cấu tử chính: Chọn cấu tử chính có thể thực hiện theo mục đích tách. Theo tiêu chuẩn này, cấu tử sẽ là sản phẩm chính nên được chọn làm cấu tử chính. Cấu tử chính cũng có thể được chọn theo mức độ khó tách. Theo tiêu chuẩn này thì cặp cấu tử khó tách nhất sẽ được chọn làm cặp cấu tử chính. Cấu tử chính cũng có thể được chọn theo mức độ ảnh hưởng của nồng độ của cấu tử này đến phân bố nồng độ của các cấu tử khác trong tháp chưng cất. Trong một số trường hợp (ví dụ trong trường hợp hỗn hợp rượu êtylic – nước và các cấu tử khác), chọn cấu tử chính có thể theo đồng thời một vài tiêu chuẩn (ethanol được chọn làm cấu tử chính vì vừa là cấu tử sản phẩm, vừa là cấu tử có nồng độ ảnh hưởng nhiều đến phân bố nồng độ của các cấu tử khác ở trong tháp chưng cất). Đối với các hỗn hợp gần với các hỗn hợp lý tưởng các cấu tử chính được chọn thường là cặp cấu tử khó tách nhất.

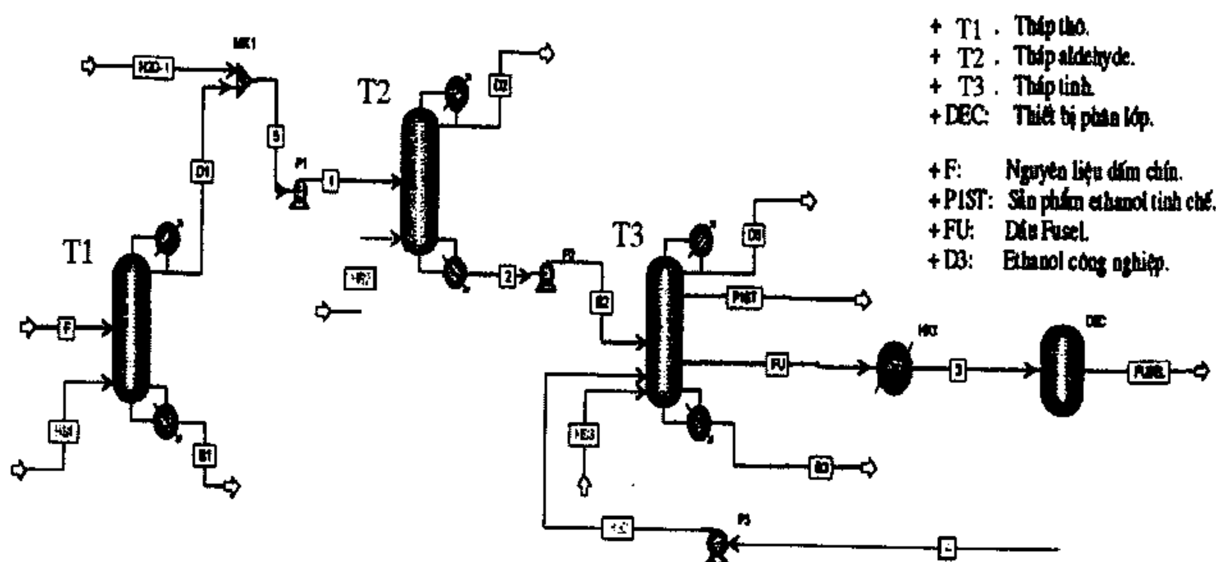
2 – Nghiên cứu hành vi của các cấu tử có trong hỗn hợp (thường bằng phương pháp mô phỏng tháp chưng cất), từ đó tiến hành phân loại các cấu tử trong hệ thành các nhóm có hành vi tương tự.

3 – Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hành vi của từng nhóm cấu tử trong tháp chưng cất nhằm đề xuất chế độ tách hợp lý cho từng nhóm cấu tử.

3.5.2.5. Ứng dụng nguyên tắc tách theo nhóm để tổng hợp một số sơ đồ tách hỗn hợp nhiều cấu tử ethanol – nước – các cấu tử tạp chất

3.5.2.5.1. Sơ đồ ba tháp làm việc ở áp suất thường

Các kết quả khảo sát ở trên đã cho phép chia các cấu tử trong hỗn hợp ethanol – nước và các cấu tử tạp chất nhận được bằng phương pháp lên men thành bốn nhóm cấu tử, vì vậy để tách được bốn nhóm cấu tử này cần phải có sơ đồ gồm ít nhất ba tháp chưng cất (hình 3.54).

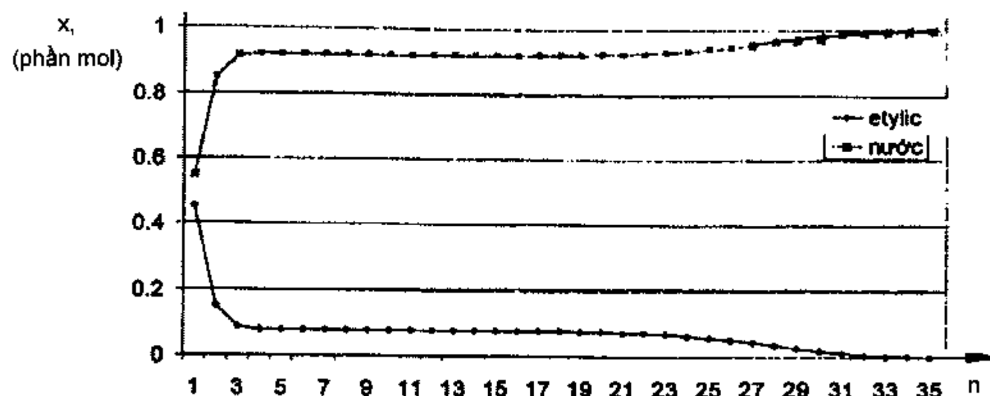


Hình 3.54. Sơ đồ hệ thống chưng cất gồm 3 tháp làm việc ở áp suất thường

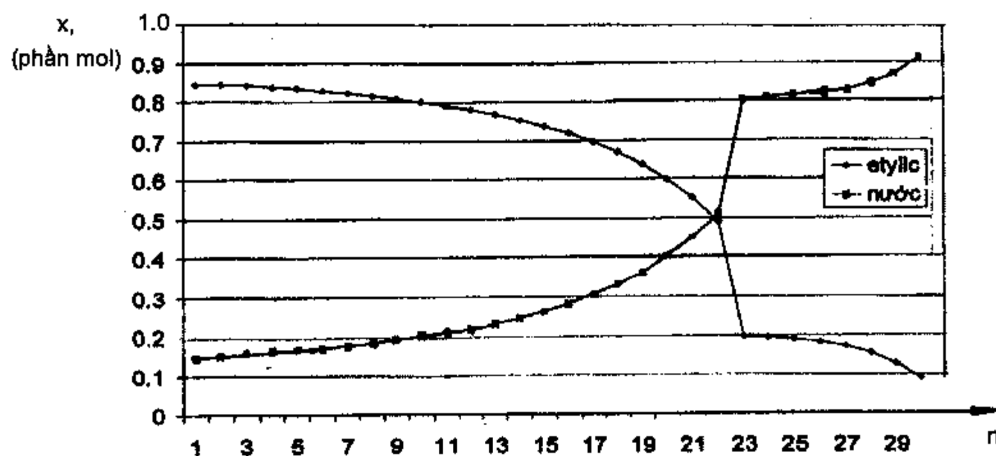
Sơ đồ ba tháp dùng để tách hỗn hợp ethanol – nước – các cấu tử tạp chất làm việc ở áp suất thường thường được sử dụng khi năng suất của hệ thống không lớn và khi lượng các sản phẩm phụ tương đối ít. Đây là sơ đồ khá đơn giản nhưng tiêu hao năng lượng cho sản xuất một đơn vị sản phẩm thường rất lớn. Do hiệu quả kinh tế thấp nên sơ đồ ba tháp ngày càng ít được sử dụng.

Theo sơ đồ trên, tháp *T*1 (tháp thô) làm nhiệm vụ tách cấu tử chính (rượu êtylic) ra khỏi hỗn hợp đầu. Dòng hỗn hợp này được lấy ở trên đỉnh tháp *T*1 và được đưa sang tháp *T*2. Phân bố nồng độ của rượu êtylic trong tháp *T*1 có 35 đĩa thực tế được thể hiện trên hình 3.55. Các kết quả về phân bố nồng độ cho thấy ethanol được tách hầu như triệt để ở trong tháp có 35 đĩa thực tế.

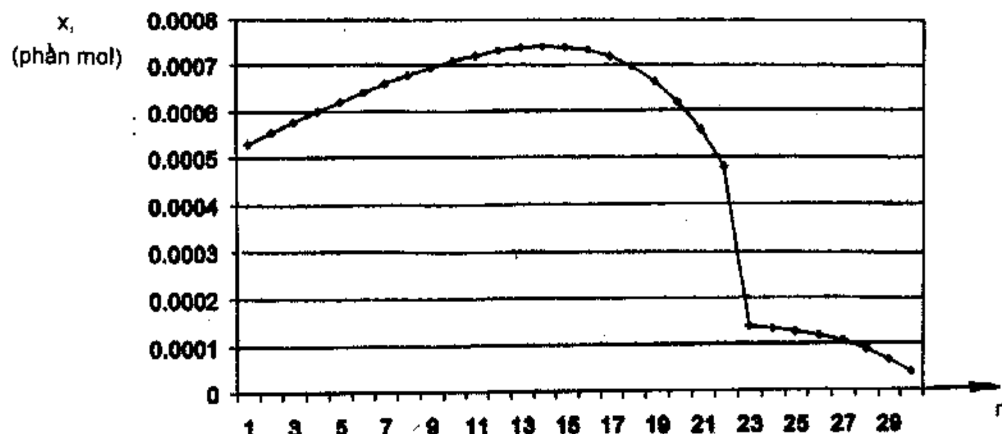
Tháp *T*2 (tháp aldehyde) tạo được nồng độ của ethanol (hình 3.56a) thuận lợi cho việc tách nhóm các cấu tử dễ bay hơi ở trên đỉnh tháp. Trong tháp này, hỗn hợp rượu êtylic – nước và các cấu tử khác được lấy ra ở đáy tháp và sau đó được đưa sang tháp *T*3 (tháp tinh chế). Phân bố nồng độ của cấu tử iso – propanol ở trong tháp *T*2 (hình 3.56b) chỉ cho thấy cấu tử này không tách được nhiều ở trong tháp *T*2 và một phần đáng kể của iso–propanol sẽ đi theo dòng đáy của tháp *T*2 sang tháp *T*3.



Hình 3.55. Phân bố nồng độ của ethanol và nước trong tháp T1



Hình 3.56a. Phân bố nồng độ của ethanol và nước trong tháp T2

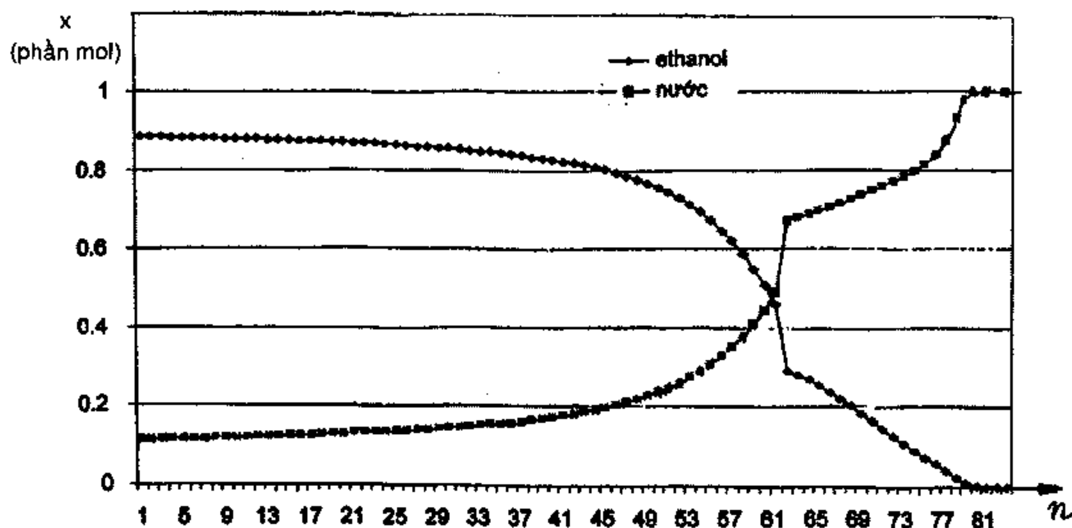


Hình 3.56b. Phân bố nồng độ của iso propanol trong tháp T2

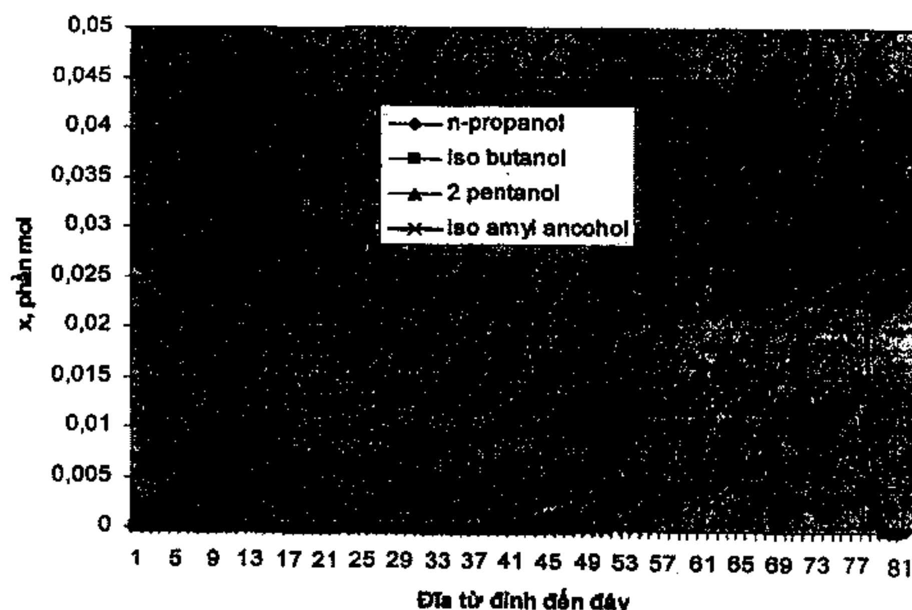
Tháp *T*3 (tháp tinh chế) trong sơ đồ tách ba tháp sẽ có nhiệm vụ tách các cấu tử thuộc nhóm khó bay hơi, tách các cấu tử thuộc nhóm trung gian và tiếp tục tách phần còn lại của các cấu tử thuộc nhóm vòng quanh. Khi vận hành tháp này cần phải chú ý tạo các điều kiện thuận lợi để có thể tách được các

cấu tử thuộc nhóm trung gian (n–propanol, iso – butanol, n – butanol, pentanol và iso – amylic – các cấu tử này là các thành phần chính của hỗn hợp dầu fusel). Phân bố nồng độ của ethanol và nước trong tháp *T*3 được thể hiện trên hình 3.57a. Phân bố nồng độ của các cấu tử chính của hỗn hợp dầu fusel được thể hiện trên hình 3.57b.

Các kết quả nhận được về phân bố nồng độ của các cấu tử trong các tháp của sơ đồ tinh chế ba tháp cho thấy để đạt được sản phẩm ethanol chất lượng cao cần phải vận hành chính xác các chế độ công nghệ của các tháp.



Hình 3.57a. Phân bố nồng độ của ethanol và nước trong tháp tinh chế T3



Hình 3.57b. Phân bố nồng độ của các cấu tử chính trong hỗn hợp dầu fusel trong tháp T3.

1 n – Propanol | *3 – Pentanol*

2 iso – Butanol | *4 iso – Amylic.*

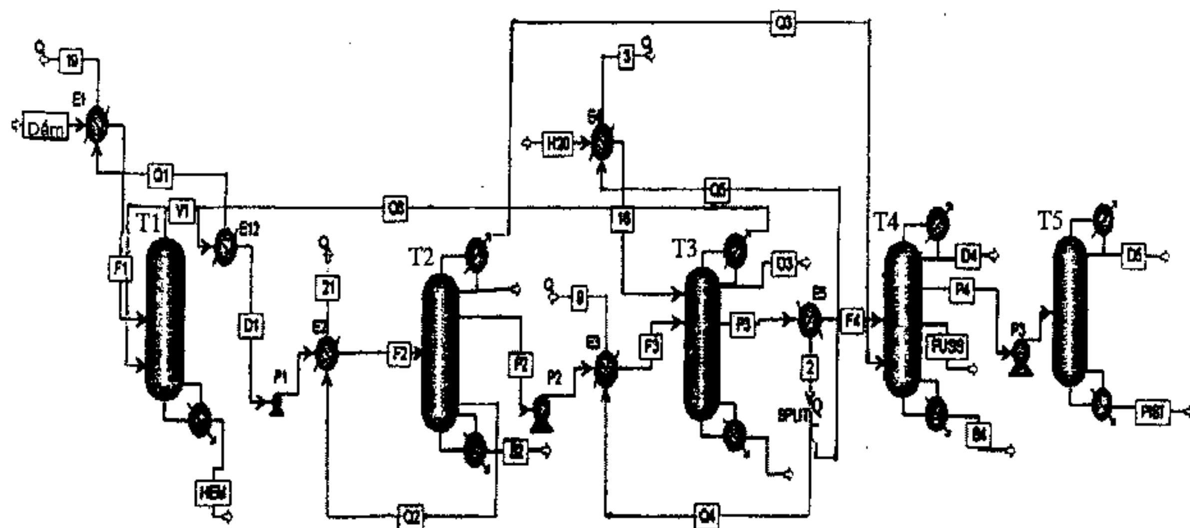
3.5.2.5.2. Sơ đồ năm tháp làm việc ở các áp suất khác nhau

Tách hỗn hợp nhiều cấu tử ethanol – nước – các cấu tử tạp chất khi năng suất lớn có thể thực hiện trong sơ đồ gồm năm tháp làm việc ở áp suất thường. Sơ đồ tách 5 tháp cho phép nhận được sản phẩm chất lượng cao cũng như có thể thu hồi được các sản phẩm phụ. Tuy nhiên, khi tất cả các tháp làm đều việc ở áp suất thường thì năng lượng tiêu tốn cho quá trình tách sẽ khá cao (khoảng 10 kg hơi nước bão hòa có áp suất 5 at/1 kg cồn sản phẩm).

Để có thể giảm được năng lượng tiêu tốn cho quá trình tách cần phải thực hiện liên kết nhiệt giữa các tháp. Điều kiện cần thiết để tạo khả năng liên kết nhiệt giữa các tháp là áp suất làm việc của các tháp phải khác nhau. Khi đó, hơi đi ra khỏi đỉnh tháp có áp suất cao có thể sử dụng làm nguồn nhiệt cho các tháp làm việc ở áp suất thấp (tương tự như nguyên lý của hệ thống cô đặc nhiều nồi). Dưới đây sẽ sử dụng nguyên tắc tách theo nhóm để tổng hợp sơ đồ tách gồm 5 tháp có kết nối nhiệt để tách hỗn hợp rượu êtylic – nước và các cấu tử tạp chất. Sơ đồ hệ thống tách gồm 5 tháp được thể hiện trên hình 3.58.

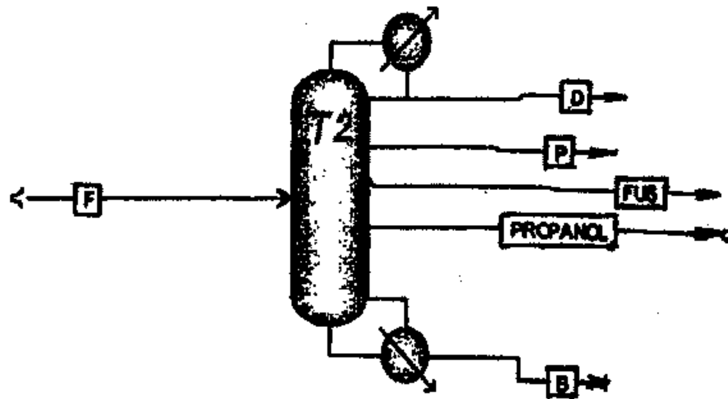
Trong sơ đồ hệ thống tách trên tháp *T*1 làm việc ở điều kiện chân không (áp suất tuyệt đối trong tháp P = 0,6 – 0,8 *bar*), tháp có 90 đĩa thực tế. Hỗn hợp nhiều cấu tử nhận được sau khi lên men được đưa vào vị trí gần đỉnh tháp. Dòng sản phẩm được lấy ra ở đáy tháp. Tháp *T*1 có nhiệm vụ tách rượu êtylíc ra khỏi hỗn hợp đầu. Phân bố nồng độ cồn trong tháp *T*1 có dạng tương tự như trên hình 3.55.

Tháp *T*2 làm việc tại áp suất p = 6,5 *bar*. Tháp có 67 đĩa thực tế. Sơ đồ nguyên lý của tháp *T*2 được thể hiện trên hình 3.59a.

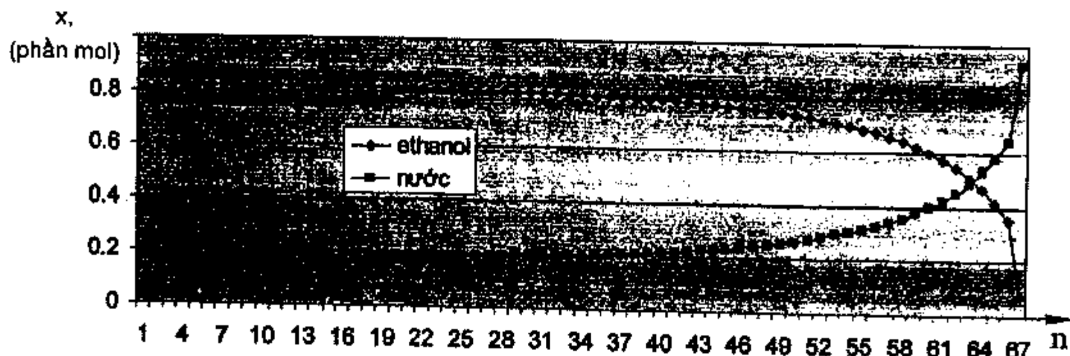


Hình 3.58. Sơ đồ hệ thống tách hỗn hợp gồm 5 tháp làm việc tại các áp suất khác nhau và giữa các tháp có kết nối nhiệt

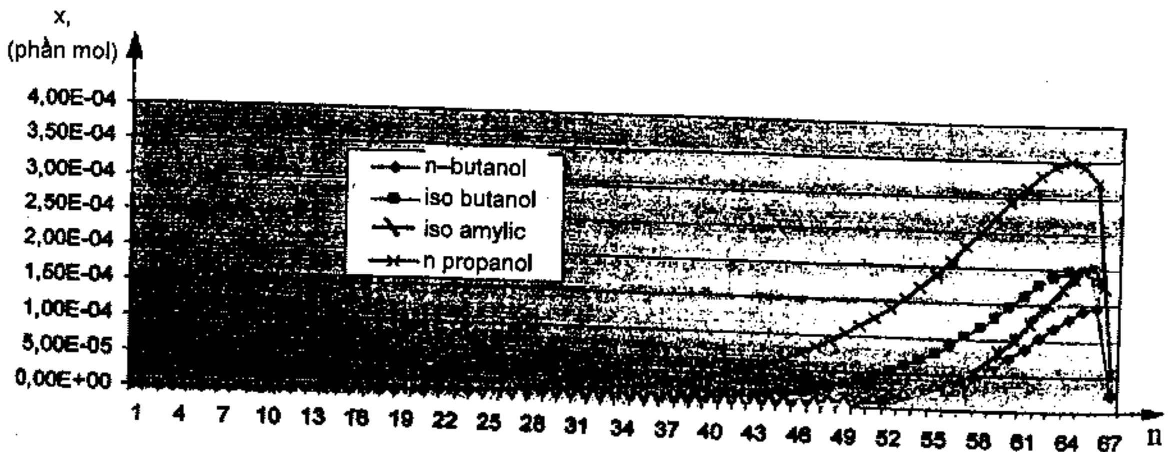
Tháp này có nhiệm vụ nâng cao nồng độ rượu êtylic đến 94 – 96% thể tích và dòng hỗn hợp này được lấy ra tại đĩa 5 – 10 (tính từ đỉnh tháp). Ngoài ra, một phần cấu tử iso – propanol cũng được lấy ra khỏi tháp (vị trí lấy propanol khoảng từ đĩa 12 đến 20 tính từ đỉnh tháp xuống). Một hỗn hợp quan trọng khác cũng được lấy ra khỏi tháp – hỗn hợp dầu fusel. Phân bố nồng độ của các cấu tử trong tháp *T*2 được thể hiện trên hình 3.59b và 3.59c. Dòng hỗn hợp rượu êtylic 94 – 96% thể tích được đưa sang tháp *T*3.



Hình 3.59a. Sơ đồ nguyên lý của tháp T2

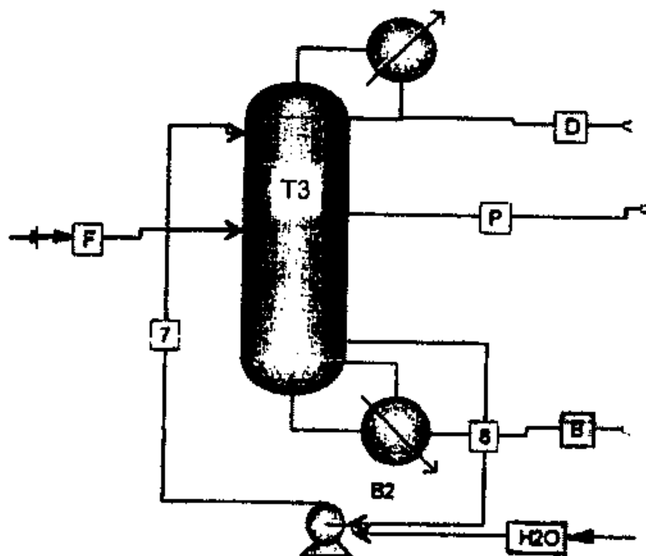


Hình 3.59b. Phân bố nồng độ của ethanol và nước trong tháp nâng cao nồng độ Ethanol T2

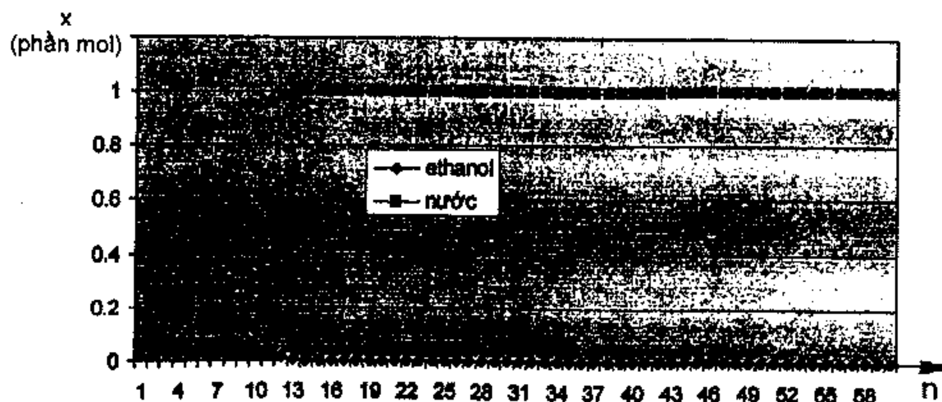


Hình 3.59c. Phân bố nồng độ của n – butanol, iso – butanol, iso – amylic, n – propanol trong tháp nâng cao nồng độ ethanol T2

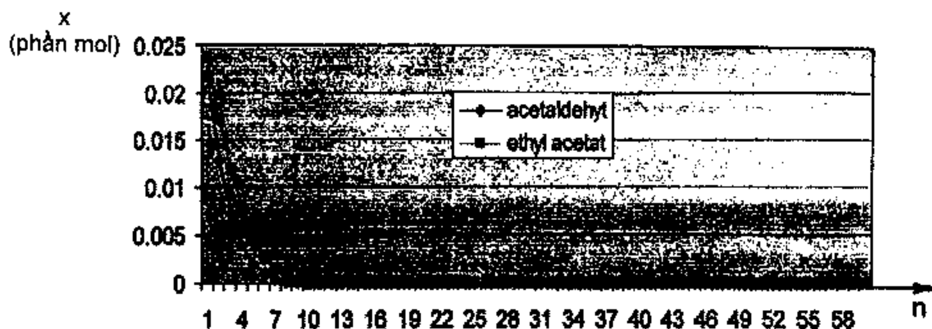
Tháp *T3* có khoảng 60 đĩa thực tế, tháp làm việc ở áp suất *p* = 6,5 *bar*. Sơ đồ nguyên lý của tháp *T3* được thể hiện trên hình 3.60a. Để tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách triệt để nhóm cấu tử dễ bay hơi ra khỏi hỗn hợp ethanol – nước cần phải hạ nồng độ của ethanol ở trên đỉnh tháp bằng cách đưa vào đĩa trên cùng của tháp một dòng nước nóng. Phân bố nồng độ của các cấu tử ở trong tháp *T3* được thể hiện trên hình 3.60b và 3.60c. Như vậy, ở chế độ làm việc của tháp *T3* nhóm các cấu tử dễ bay hơi tập trung trên đỉnh tháp và được lấy ra khỏi tháp (dòng *D*). Dòng hỗn hợp ethanol – nước đã tách các cấu tử dễ bay hơi (dòng *P*) được đưa sang tháp *T4*.



Hình 3.60a. Sơ đồ nguyên lý của tháp T3

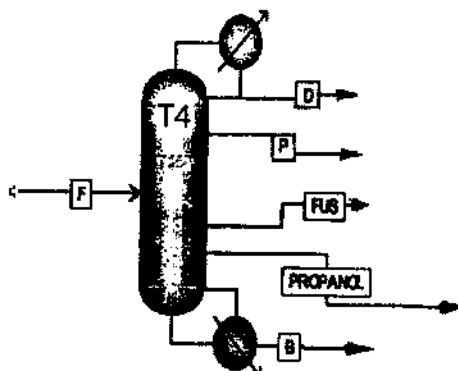


Hình 3.60b. Phân bố nồng độ của ethanol và nước ở trong tháp T3

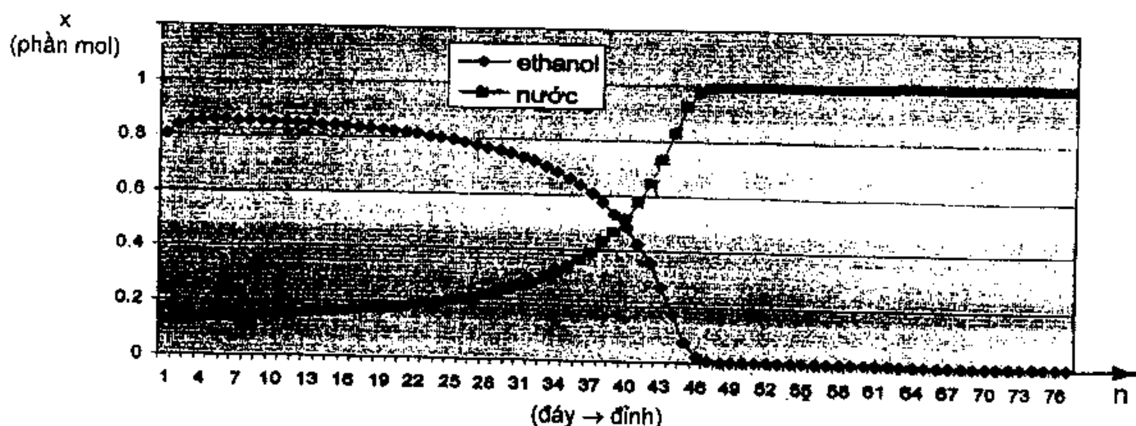


Hình 3.60c. Phân bố nồng độ của axêtaldêhýt, và etyl axêtát trong tháp T3

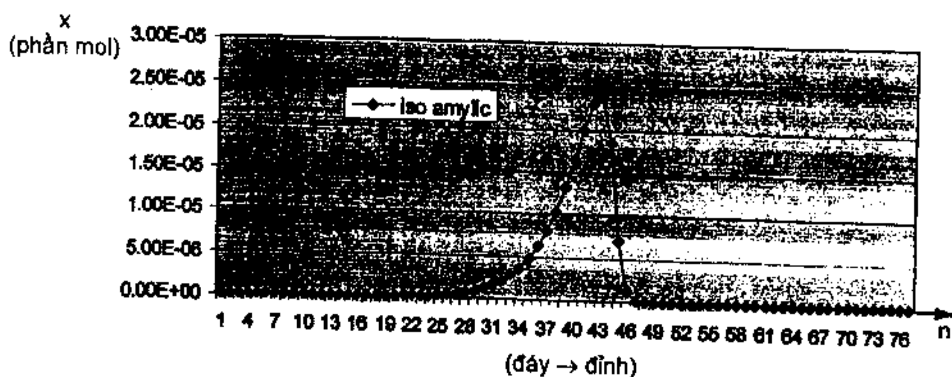
Tháp *T*4 (tháp tinh chế) có khoảng $n = 75$ đĩa thực tế. Tháp làm việc ở áp suất $p = 1,3 - 1,4$ bar. Sơ đồ nguyên lý của tháp *T*4 được thể hiện trên hình 3.61a.



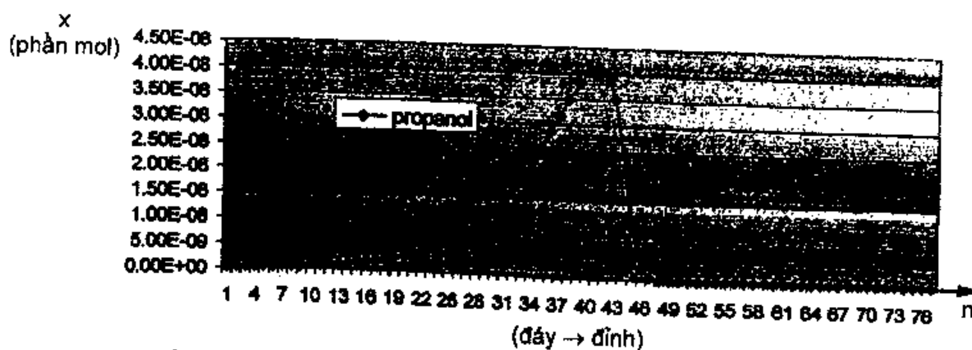
Hình 3.61a. Sơ đồ nguyên lý của tháp T4 (tháp tinh chế)



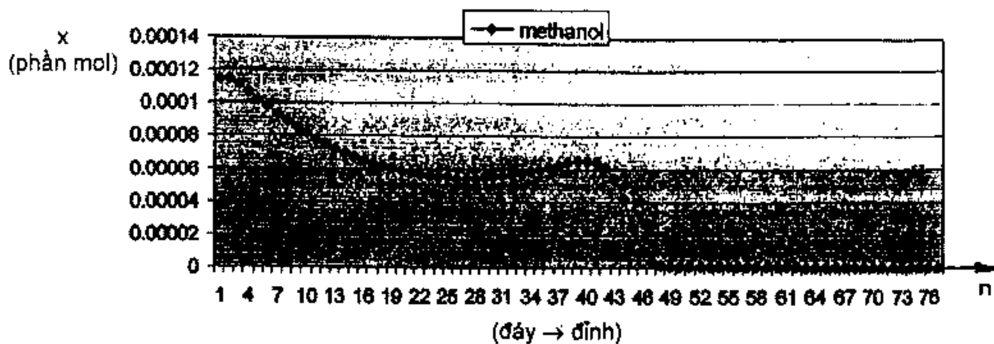
Hình 3.61b. Phân bố nồng độ của ethanol và nước trong tháp tinh chế T4



Hình 3.61c. Phân bố nồng độ của rượu iso amylic trong tháp tinh chế T4



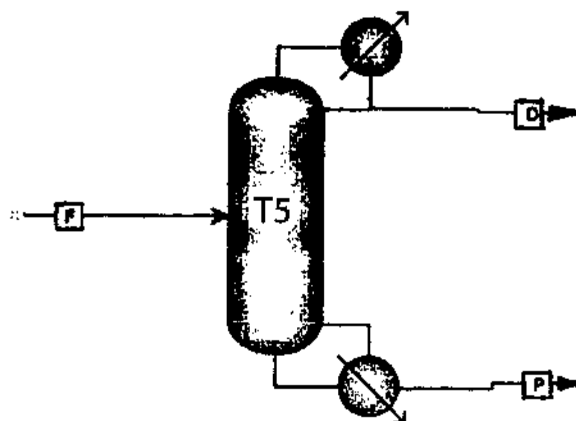
Hình 3.61d. Phân bố nồng độ của n – propanol trong tháp tinh chế T4



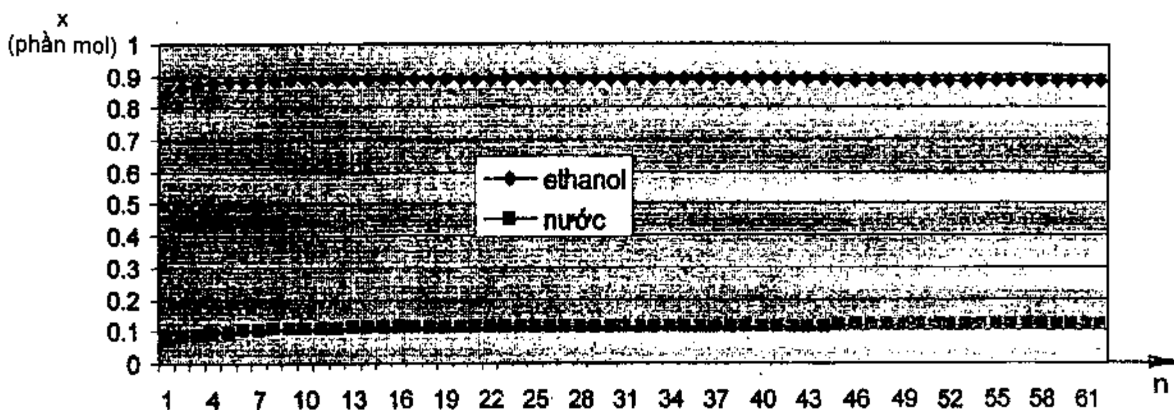
Hình 3.61e. Phân bố nồng độ của methanol trong tháp tinh chế T4

Trong tháp tinh chế *T*4, nồng độ rượu êtylic được nâng đến 96% thể tích. Chế độ làm việc của tháp *T*4 tạo các điều kiện thuận lợi cho việc tách các cấu tử n – propanol, iso – butanol, n – butanol và rượu iso – amylic. Đây là các cấu tử chính của hỗn hợp dầu fusel. Dòng sản phẩm của tháp (dòng *P*) được lấy ở gần đỉnh tháp (khoảng đĩa 68 từ đáy lên) và được đưa sang tháp *T*5. Các cấu tử của hỗn hợp dầu fusel được lấy trong khoảng từ đĩa 30 đến đĩa 45. Trong dòng rượu êtylic *P* cấu tử methanol chưa được tách triệt để (hình 3.61e) nên methanol sẽ được tiếp tục tách trong tháp *T*5 (tháp methanol).

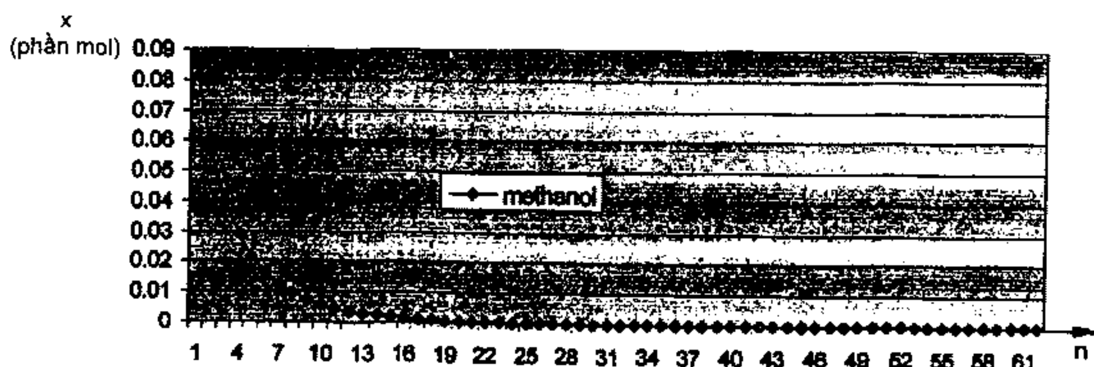
Tháp *T*5 có khoảng $n = 60$ đĩa thực tế. Tháp làm việc tại áp suất $P = 1{,}3 - 1{,}4$ *bar*. Sơ đồ nguyên lý của tháp được thể hiện trên hình 3.62a.



Hình 3.62a. Sơ đồ nguyên lý của tháp tách methanol T5



Hình 3.62b. Phân bố nồng độ ethanol và nước trong tháp methanol T5



Hình 3.62c. Phân bố nồng độ methanol trong tháp methanol T5

Phân bố nồng độ của các cấu tử trong tháp *T5* được biểu diễn trên hình 3.62b và 3.62c. Như vậy, tháp *T5* tạo được các điều kiện rất thuận lợi để tách triệt để methanol ra khỏi hỗn hợp rượu êtylic – nước ở trên đỉnh tháp.

Sơ đồ tách hỗn hợp nhiều cấu tử rượu êtylic – nước và các cấu tử tạp chất được tổng hợp theo nguyên tắc tách theo nhóm tạo được các điều kiện rất thuận lợi để tách triệt để các cấu tử và cho phép nhận được sản phẩm chất lượng cao. Ngoài ra, sơ đồ được tổng hợp theo nguyên tắc trên cũng tạo được các điều kiện thuận lợi cho việc kết nối nhiệt giữa các tháp, vì vậy giảm được tiêu hao năng lượng cho quá trình tách các hỗn hợp nhiều cấu tử (sơ đồ trên cho phép giảm được trên 50% lượng hơi nước bão hòa cần cho quá trình tách).

Các kết quả nhận được ở trên cho thấy tổng hợp các hệ thống tách hỗn hợp nhiều cấu tử theo nguyên tắc tách theo nhóm dễ dàng cho kết quả thuộc vùng tối ưu theo chỉ tiêu năng lượng tiêu tốn cho quá trình tách.

3.6. PHƯƠNG PHÁP TÍNH GẦN ĐÚNG THÁP CHƯNG CẤT HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ

Để tính tháp chưng luyện hỗn hợp nhiều cấu tử, mặc dù hiện tại đã có nhiều chương trình tính trên máy tính có thể đưa ra các kết quả chính xác, nhưng một số phương pháp tính gần đúng tháp chưng luyện hỗn hợp nhiều cấu tử vẫn rất hữu ích và vẫn tiếp tục được sử dụng vì một số lý do sau đây:

1 – Do các số liệu về cân bằng pha cũng như các số liệu về enthalpy không có được độ chính xác đủ cao, vì vậy nếu sử dụng các phương pháp tính chính xác, nhưng kéo dài trên máy tính cũng sẽ không chắc chắn nhận được các kết quả chính xác.

2 – Các phương pháp tính gần đúng cho phép tính nhanh và ít tốn kém, vì vậy bằng các phương pháp này sẽ dễ dàng xác định được vùng tối ưu của các thông số của tháp và tiếp theo có thể khảo sát vùng này bằng các phương pháp tính chính xác trên máy tính.

Sau đây sẽ trình bày phần cơ sở cũng như một số phương pháp tính gần đúng tháp chưng luyện hỗn hợp nhiều cấu tử.

3.6.1. Phương trình Fenske

Phương trình Fenske được thiết lập cho chế độ hồi lưu hoàn toàn của tháp chưng luyện dùng để tách các cấu tử từ dung dịch hai cấu tử lý tưởng.

Cho dung dịch lý tưởng cân bằng pha lỏng – hơi tuân theo định luật Raun:

$$y_A^* = \frac{P_A^o}{P} x_A \tag{3.121}$$

Ở đây: P_A^o – áp suất hơi bão hòa của cấu tử A tại nhiệt độ đang xét;

P – áp suất chung của hệ;

x_A – nồng độ cấu tử A trong dung dịch (phần mol);

y_A^* – nồng độ cấu tử A trong pha hơi ở trạng thái cân bằng pha với pha lỏng (phần mol).

Hệ số bay hơi tương đối của hai cấu tử A và B được định nghĩa và tính theo công thức:

$$\alpha_{A-B} = \frac{P_A^o}{P_B^o} = \frac{\dfrac{y_A^*}{x_A}}{\dfrac{y_B^*}{x_B}} = \frac{\dfrac{y_A^*}{(1-y_A^*)}}{\dfrac{x_A}{(1-x_A)}} \tag{3.122a}$$

hoặc:

$$\frac{y_A^*}{(1-y_A^*)} = \alpha_{A-B} \frac{x_A}{(1-x_A)} \tag{3.122b}$$

Khi tiến hành chưng luyện dung dịch hai cấu tử lý tưởng ở chế độ hồi lưu hoàn toàn, đường làm việc của tháp chưng luyện trùng với đường chéo của hình vuông của đồ thị McCabe –Thiele (hình 3.63) và số đĩa lý thuyết của tháp sẽ nhỏ nhất ($N_{LT\min}$). Cho điểm (1) trên đường cân bằng pha, áp dụng công thức (3.122b) sẽ có:

$$\frac{y_2^*}{(1-y_2^*)} = \frac{y_1}{(1-y_1)} = \alpha_{AB} \frac{x_2}{(1-x_2)}$$

vì $y_1 = x_1$ (điểm nằm trên đường chéo hình vuông)

nên $$\frac{x_1}{1-x_1} = \alpha_{AB} \frac{x_2}{1-x_2} \quad \text{hoặc} \quad \frac{x_2}{1-x_2} = \frac{1}{\alpha_{AB}} \frac{x_1}{1-x_1} \tag{3.122c}$$

Tương tự, cho điểm (2) sẽ có:

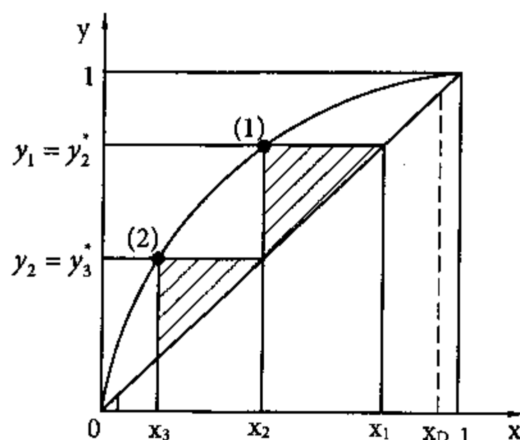
$$\frac{y_2}{1-y_2} = \alpha_{AB} \frac{x_3}{1-x_3}$$

vì $y_2 = x_2$:

nên: $$\frac{x_2}{1-x_2} = \alpha_{AB} \frac{x_3}{1-x_3} \tag{3.122d}$$

Kết hợp (3.122c) và (3.122d) sẽ được:

$$\frac{x_1}{1-x_1} = \alpha_{AB}^2 \frac{x_3}{1-x_3}$$



Hình 3.63. Chưng luyện ở chế độ hồi lưu hoàn toàn ($R_L \to \infty$)

Nếu trên đồ thị trong khoảng x_D (nồng độ của hỗn hợp đỉnh) và x_W (nồng độ của hỗn hợp đáy) có N_{LT} đĩa lý thuyết thì bằng cách biến đổi tương tự sẽ được phương trình Fenske dùng để xác định số đĩa lý thuyết nhỏ nhất $N_{LT\min}$ để đạt được độ tách cần thiết:

$$\frac{x_D}{1-x_D} = \alpha_{AB}^{N_{LT\min}} \frac{x_W}{(1-x_W)}$$

hoặc:
$$N_{LT\min} = \frac{\lg\left(\dfrac{\dfrac{x_D}{(1-x_D)}}{\dfrac{x_W}{(1-x_W)}}\right)}{\lg \alpha_{AB}} \qquad (3.123)$$

Đây chính là phương trình Fenske dùng để xác định số đĩa lý thuyết nhỏ nhất $N_{LT\min}$. Phương trình Fenske có thể áp dụng cho từng cấu tử i của hỗn hợp nhiều cấu tử. Để tính gần đúng hệ số bay hơi tương đối $\alpha = \alpha_{AB}$ có thể dùng công thức Clapeyron –Troutone.

Theo Clapeyron:

$$\ln\left(\frac{P_A^o}{P_B^o}\right) \approx \frac{r_B - r_A}{RT} \qquad (3.124a)$$

Ở đây: r_A, r_B – ẩn nhiệt hóa hơi của cấu tử A và cấu tử B, cal/mol;

R = 1,99 cal/mol.°C – hằng số khí vạn năng $\left(R \approx 2\dfrac{cal}{mol^oC}\right)$

Như vậy:
$$\ln(\alpha_{AB}) = \frac{P_A^o}{P_B^o} \approx \frac{r_B - r_A}{RT} \qquad (3.124b)$$

Theo Troutone:

$$r_B - r_A \approx 20,5(T_B - T_A) \qquad (3.125)$$

Kết hợp các phương trình (3.124b) và (3.125) với chấp nhận $T \approx \dfrac{(T_B + T_A)}{2}$ và $R \approx 2$ sẽ được:

$$\ln \alpha_{AB} \approx 20,5\frac{(T_B - T_A)}{(T_B + T_A)}$$

hoặc:

$$\lg \alpha_{AB} \approx \frac{20,5}{2,3} \frac{(T_B - T_A)}{(T_B + T_A)} \approx 9 \frac{(T_B - T_A)}{(T_B + T_A)} \quad (3.126)$$

Hệ số bay hơi tương đối α_{AB} rất thường xuyên được dùng trong tính chưng luyện nhiều cấu tử. Công thức (3.126) cho phép xác định gần đúng hệ số bay hơi tương đối α theo nhiệt độ sôi của các cấu tử (dùng trong trường hợp khi thiếu các số liệu về sự phụ thuộc của áp suất hơi của các cấu tử vào nhiệt độ).

Phương trình Fenske có thể sử dụng để xác định hiệu suất của tháp chưng luyện loại đĩa trong trường hợp dùng tháp để tách hỗn hợp gần với dung dịch lý tưởng ở chế độ hồi lưu hoàn toàn (R→ ∞). Đầu tiên, cần xác định nồng độ của cấu tử dễ bay hơi trên đỉnh tháp x_D và đáy tháp x_B, sau đó áp dụng công thức Fenske (3.123) sẽ xác định được số đĩa lý thuyết tối thiểu $N_{LT\min}$. Lập tỷ số giữa số đĩa $N_{LT\min}$ và số đĩa thực tế của tháp sẽ cho hiệu suất của tháp (ở chế độ hồi lưu hoàn toàn (R→ ∞).

Ngoài ra, phương trình Fenske cũng cho phép đánh giá được hiệu suất của tháp chưng luyện loại đệm thông qua chiều cao tương đương với đĩa lý thuyết.

Phương trình Fenske ngoài việc dùng để phân tích hiệu quả làm việc của các tháp (xác định hiệu suất và chiều cao tương đương với đĩa lý thuyết) còn cho phép xác định sơ bộ hiệu quả tách hỗn hợp thông qua việc xác định sơ bộ số đĩa. Để tiện cho việc phân tích, phương trình Fenske được viết lại ở dạng:

$$\psi = \lg \frac{x_D / (1 - x_D)}{x_B / (1 - x_B)} \quad (3.127a)$$

và

$$N_{LT\min} = \frac{\psi}{\lg \alpha} \quad (3.127b)$$

Theo phương trình (3.127a), tính giá trị ψ cho những trường hợp thường gặp sau:

Khi $x_B = 10\%$ và $x_D = 90\%$ $\quad\psi \cong 2$: mức độ tách thô;

Khi $x_B = 10\%$ và $x_D = 99\%$ $\quad\psi \cong 3$: tách ở mức độ trung bình;

Khi $x_B = 10\%$ và $x_D = 99,9\%$ $\quad\psi \cong 4$: tách ở mức độ tinh.

Như vậy, khi tách thô:

$$N_{LT\min} = \frac{2}{\lg \alpha}$$

Khi tách trung bình:

$$N_{LT\min} = \frac{3}{\lg \alpha}$$

Khi tách tinh:

$$N_{LT\min} = \frac{4}{\lg \alpha}$$

Ở đây: α – có thể tính gần đúng theo công thức Clapeyron – Troutone: $\lg \alpha \approx 9 \dfrac{(T_B - T_A)}{(T_B + T_A)}$

Kết hợp phương trình (3.123) và phương trình (3.126) sẽ được phương trình phản ánh quan hệ giữa số đĩa lý thuyết ở chế độ hồi lưu hoàn toàn và nhiệt độ sôi của các cấu tử:

$$N_{LT\min} \cong \frac{\psi}{9}\left(\frac{T_A + T_B}{T_B - T_A}\right) \cong \frac{\psi}{9}\left(\frac{T_A + T_B}{\Delta T}\right) \qquad (3.128)$$

Trong bảng (3.47) cho các giá trị sơ bộ về số đĩa cần thiết cho quá trình tách các hỗn hợp có hệ số bay hơi tương đối α và có hiệu số nhiệt độ sôi của các cấu tử ΔT .

Bảng 3.47. Quan hệ giữa số đĩa cần thiết cho quá trình tách hỗn hợp, hệ số bay hơi tương đối α và hiệu số nhiệt độ sôi của các cấu tử

Hệ số bay hơi tương đối α	*Hiệu số nhiệt độ sôi* ΔT	*Số đĩa lý thuyết cần thiết* $N_{LT\min}$	
		Tách thường gặp	*Tách tinh*
3,00	30	5	8
2,00	20	9	13
1,50	10	17	22
1,30	7	25	35
1,25	6	30	42
1,20	5	38	50
1,15	4	50	65
1,12	3	70	80
	2,5	–	100
1,07	2,0	100	150

Sau khi đã xác định được số đĩa lý thuyết tối thiểu $N_{LT\min}$, số đĩa lý thuyết thích hợp (gần đúng) có thể xác định sơ bộ theo công thức:

$$N_{LTopt} = 1,7.N_{LT\min} + 0,7 \qquad (3.129)$$

3.6.2. Phương trình Underwood – Chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{\min}$

Xác định chỉ số hồi lưu $R_{\min}$ trong chưng luyện nhiều cấu tử tạo điều kiện cho người thiết kế có định hướng đúng trong thiết kế.

Có nhiều phương pháp khác nhau được đưa ra nhằm xác định một cách chính xác nhất chỉ số hồi lưu $R_{\min}$ (hoặc $(L/D)_{\min}$).

Theo Underwood, chỉ số hồi lưu nhỏ nhất có thể tính theo công thức gần đúng sau (tính theo sản phẩm đỉnh):

$$R_{\min} + 1 = \left(\frac{L}{D}\right)_{\min} + 1 = \frac{\alpha_A . x_{DA}}{\alpha_A - \theta} + \frac{\alpha_B . x_{DB}}{\alpha_B - \theta} + \frac{\alpha_C . x_{DC}}{\alpha_C - \theta} + ... + \frac{\alpha_Z . x_{DZ}}{\alpha_Z - \theta} = \sum_{i=1}^{nk} \frac{\alpha_i . x_{Di}}{\alpha_i - \theta} \qquad (3.130)$$

Ở đây: L – dòng lỏng hồi lưu;

D – dòng sản phẩm đỉnh;

$A, B, \ldots Z$ – ký hiệu các cấu tử $A, B, C, \ldots, Z$ theo thứ tự giảm dần độ bay hơi;

nk – số cấu tử trong hỗn hợp;

x_{Di} – nồng độ của các cấu tử i trong sản phẩm đỉnh;

α_i – hệ số bay hơi tương đối của cấu tử i so với cấu tử chuẩn;

θ – đại lượng lấy giá trị trong khoảng độ bay hơi tương đối của các cấu tử chính.

Giá trị của θ được xác định theo phương trình sau (theo hỗn hợp đầu):

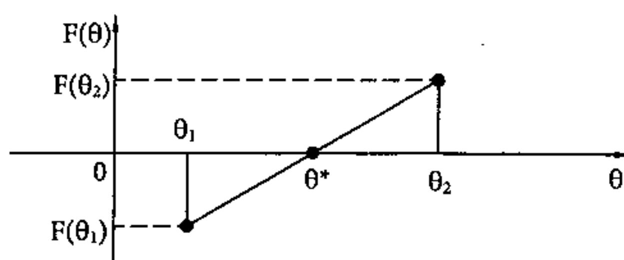
$$\sum_{i=1}^{nk}\frac{\alpha_i.x_{Fi}}{\alpha_i-\theta}=\frac{\alpha_A.x_{FA}}{\alpha_A-\theta}+\frac{\alpha_B.x_{FB}}{\alpha_B-\theta}+\frac{\alpha_C.x_{FC}}{\alpha_C-\theta}+\ldots+\frac{\alpha_Z.x_{FZ}}{\alpha_Z-\theta}=1-q_F \quad (3.131)$$

Ở đây: x_{Fi} – nồng độ của các cấu tử i trong hỗn hợp đầu;

q_F – yếu tố caloríc đặc trưng cho trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu F (nếu hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ sôi thì $q_F=1$, và nếu ở trạng thái hơi bão hòa thì $q_F=0$).

Sau khi xác định được chỉ số hồi lưu $R_{\min}$, chỉ số hồi lưu thích hợp R_{opt} – có thể xác định sơ bộ theo công thức:

$$R_{opt}=1,3.R_{\min}+0,36 \quad (3.132)$$



Hình 3.64. Xác định nghiệm θ của phương trình (3.131)

Ví dụ 3.5: Dùng tháp chưng luyện để tách hỗn hợp bốn cấu tử. Các số liệu xem bảng sau. Hãy xác định $R_{\min}=\left(\frac{L}{D}\right)_{\min}$ và $N_{LT\min}$. Biết hỗn hợp đầu vào tháp tại nhiệt độ sôi ($q_F=1$).

Cấu tử	*Độ bay hơi tương đối α_i*	*Nồng độ, phần mol*		
		Hỗn hợp đầu, F_i	*Sản phẩm đỉnh, D_i*	*Sản phẩm đáy, B_i*
A	5,0	0,25	0,5	Vết
B	1,6	0,25	0,49	0,01
C	1,0	0,25	0,01	0,49
D	0,2	0,25	Vết	0,50

Bài giải

– Tính θ: Theo phương trình (3.131):

$$F(\theta)=\frac{5.0,25}{5-\theta}+\frac{1,6.0,25}{1,6-\theta}+\frac{1.0,25}{1-\theta}+\frac{0,2.0,25}{0,2-\theta}=1-1=0$$

Giá trị θ phải thỏa mãn điều kiện $1,6>\theta>1$. Bằng phương pháp gần đúng tìm được $\theta^*=1,197$ (hình 3.64).

– Xác định R_{min}: Đặt giá trị θ^* vào phương trình (3.130):

$$R_{min}+1=\left(\frac{L}{D}\right)_{min}+1=\frac{5.0,5}{5-1,197}+\frac{1,6.0,49}{1,6-1,197}+\frac{1.0,01}{1-1,197}+\frac{0,2.0,0}{0,2-1,197}$$

Từ đây tìm được: $\left(\frac{L}{D}\right)_{min}=1,55$

– Số đĩa lý thuyết nhỏ nhất $N_{LT\min}$:

Để xác định số đĩa lý thuyết nhỏ nhất cho chưng luyện nhiều cấu tử có thể dùng công thức Fenske cho hỗn hợp hai cấu tử:

$$N_{LT\min}=\frac{\lg\left[{(x_1/x_2)_D}\Big/{(x_1/x_2)_B}\right]}{\lg\alpha}$$

Ở đây: x_1, x_2 – nồng độ cấu tử (1) và (2) trong các sản phẩm đỉnh D và đáy B;

α – hệ số bay hơi tương đối của hai cấu tử.

Công thức này áp dụng cho trường hợp hệ số bay hơi tương đối α = const và ở chế độ hồi lưu toàn phần.

Cho trường hợp chưng luyện nhiều cấu tử thì cấu tử (1) và (2) trong công thức này chính là hai cấu tử chính dễ bay hơi và cấu tử chính khó bay hơi (cấu tử B và C ở ví dụ này).

Cho ví dụ ở trên:

$$N_{LT\min}=\frac{\lg\left[{(0,49/0,01)}\Big/{(0,01/0,49)}\right]}{\lg 1,6}=16,5$$

$N_{LT\min}=16,5$ đĩa.

Nhận xét: Khi tháp làm việc với chỉ số hồi lưu $R=\frac{L}{D}=\frac{4}{1}$ ($R=2,58R_{min}$), số đĩa lý thuyết của tháp $N_{LT}=22$ ($N_{LT}=1,33N_{LT\min}$).

3.6.3. Vị trí tối ưu của đĩa tiếp liệu

Để chọn vị trí tối ưu của đĩa tiếp liệu có thể dựa vào biến thiên entropy khi trộn các dòng trên đĩa tiếp liệu. Hiện tượng trộn dòng xảy ra do có sự khác nhau về nồng độ và nhiệt độ của các dòng pha. Khi đĩa tiếp liệu ở vị trí tối ưu thì biến thiên entropy do trộn các dòng pha sẽ nhỏ nhất.

Các tính toán cụ thể chỉ ra rằng biến thiên entropy khi trộn các dòng pha sẽ ít phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ mà phụ thuộc nhiều vào sự thay đổi nhiệt độ. Vì vậy, thay vì sử dụng các chỉ tiêu về nồng độ của Gilliland (tỷ số nồng độ của các cấu tử chính trong hỗn hợp đầu bằng tỷ số nồng độ các cấu tử chính trong lỏng trên đĩa tiếp liệu):

$$\frac{x_{Fl}}{x_{Fh}} = \frac{x_{NFl}}{x_{NFh}} \tag{3.133}$$

Ở đây: N – đĩa tiếp liệu;

l – cấu tử chính dễ bay hơi;

h – cấu tử chính khó bay hơi,

nên sử dụng chỉ tiêu nhiệt độ để xác định vị trí đĩa tiếp liệu.

Để chọn vị trí của đĩa tiếp liệu cũng có thể sử dụng các phương trình thực nghiệm sau:

$$\left(\frac{N_{LTL}}{N_{LT}}\right)_{opt} = \left[\left(\frac{x_{Fh}}{x_{Fl}}\right)\left(\frac{x_{Bl}}{x_{Dh}}\right)^2 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right]^{0,206} \tag{3.134a}$$

Ở đây: $\varepsilon = \frac{D}{F}$ – phần sản phẩm đỉnh tính theo lượng hỗn hợp đầu.

hoặc: $$\left(\frac{N_{LTL}}{N_{LTC}}\right)_{opt} = \frac{N_{\min 1}}{N_{\min 2}} = \frac{N_{\min 1}}{N_{\min} - N_{\min 1}} \tag{3.134b}$$

Ở đây: $N_{min}, N_{\min 1}, N_{\min 2}$ – số đĩa nhỏ nhất xác định theo phương trình Fenske cho tháp, cho đoạn luyện và đoạn chưng của tháp;

N_{LT}, N_{LTL}, N_{LTC} – số đĩa lý thuyết của tháp, của đoạn luyện và của đoạn chưng.

3.6.4. Phương pháp tính gần đúng tháp chưng cất của Fenske – Underwood – Gilliland (FUG)

Theo phương pháp này phương trình Fenske sẽ được dùng để xác định số đĩa lý thuyết tối thiểu $N_{\min}$ cần thiết để đạt được mức độ tách yêu cầu ở chế độ hồi lưu hoàn toàn ($R \to \infty$), còn phương trình Underwood được dùng để xác định chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{\min}$. Sau đó quan hệ thực nghiệm của Gilliland sẽ được dùng để xác định số đĩa lý thuyết N ứng với chỉ số hồi lưu làm việc R cho trước hoặc dùng để xác định chỉ số hồi lưu làm việc R ứng với số đĩa lý thuyết N cho trước. Quan hệ thực nghiệm của Gilliland xem trên hình 3.64.

Đường cong Gilliland có thể được mô tả khá chính xác bằng phương trình của Molokanov:

$$\frac{N - N_{\min}}{N+1} = 1 - \exp\left(\frac{1+54,4\psi}{11+117,2\psi} \cdot \frac{\psi - 1}{\psi^{0,5}}\right) \tag{3.135}$$

Ở đây: $\psi = \frac{(R - R_{\min})}{(R+1)}$

Phương trình Fenske ở chế độ hồi lưu hoàn toàn $R \to \infty$ viết cho 2 cấu tử i và r có dạng:

$$\left(\frac{x_i}{x_r}\right)_D = (\alpha_{ir})^{N_{\min}} \left(\frac{x_i}{x_r}\right)_B \tag{3.136a}$$

hoặc:

$$N_{\min} = \frac{\log\left(\frac{\left(\frac{x_i}{x_r}\right)_D}{\left(\frac{x_i}{x_r}\right)_B}\right)}{\log \alpha_{ir}} \tag{3.136b}$$

Ở đây: i – kí hiệu của cấu tử i;

r – cấu tử chọn để so sánh (thường là cấu tử chính khó bay hơi);

$\alpha_{ir} = \alpha_i$ – hệ số bay hơi tương đối của cấu tử i so với cấu tử so sánh r:

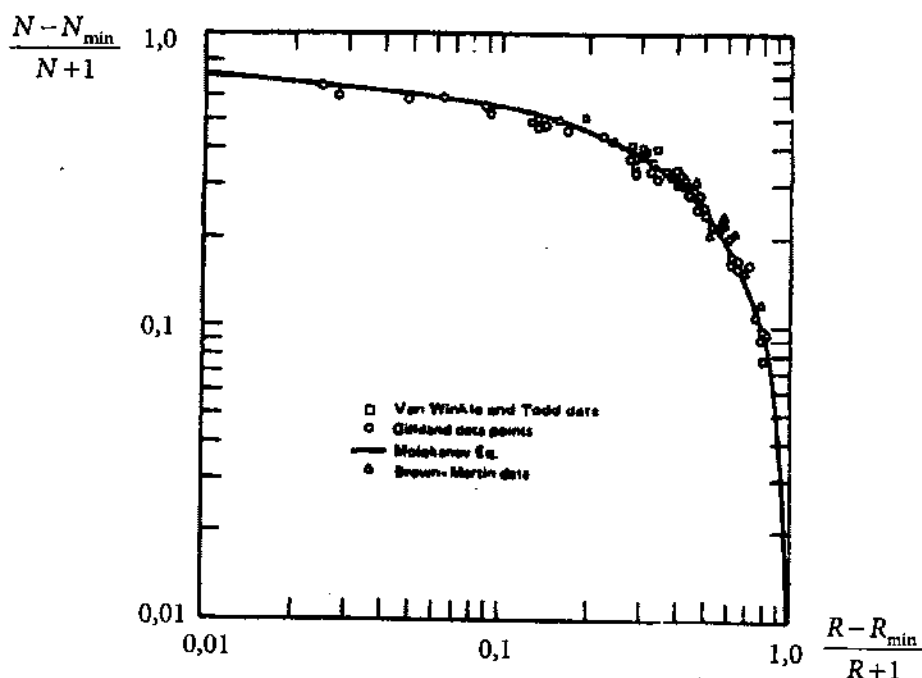
$$\alpha_i = \frac{K_i}{K_r} = \frac{y_i / x_i}{y_r / x_r} \tag{3.137}$$

Trong các phương trình (3.136a) và (3.136b), hệ số bay hơi tương đối α_i là giá trị hiệu dụng được xác định theo phương trình:

$$\alpha_i^N = \alpha_N \alpha_{N-1} \ldots \alpha_2 \alpha_1 \tag{3.138a}$$

Ở đây: N – số đĩa của tháp.

Các phương trình (3.136a) và (3.136b) là các phương trình chính xác dùng để xác định mức độ tách của cấu tử i và r ở chế độ hồi lưu hoàn toàn ($R \to \infty$).



Hình 3.65. So sánh các kết quả xác định theo quan hệ Gilliland với các kết quả chính xác

□ – Số liệu của Van Wink và Todd

o – Số liệu của Gilliland

Δ – Số liệu của Brown – Martin

—— Số liệu theo phương trình Malokanov

Trong quá trình tính toán, giá trị của α_i luôn cần phải được ước tính một cách gần đúng và thường được đánh giá dựa vào phương trình sau:

$$\alpha = (\alpha_{đỉnh}.\ \alpha_{đáy})^{1/2} \tag{3.138b}$$

hoặc:

$$\alpha = (\alpha_{đỉnh}.\ \alpha_{giữa}.\ \alpha_{đáy})^{1/3} \tag{3.138c}$$

Ở đây: α – hệ số bay hơi tương đối hiệu dụng;

$\alpha_{đỉnh}$, $\alpha_{giữa}$, $\alpha_{đáy}$ – hệ số bay hơi tương đối tại đỉnh tháp, giữa tháp và đáy tháp (các đại lượng này được xác định tại nhiệt độ trên đỉnh tháp, nhiệt độ giữa tháp và nhiệt độ ở đáy tháp).

Thông thường, để đánh giá mức độ tách một hỗn hợp trong tháp với số đĩa lý thuyết N đã biết trước, có thể bắt đầu bằng cách chọn trước mức độ tách của một cấu tử (ký hiệu là cấu tử chuẩn r) và chọn $N_{min} = (0,4 - 0,6)N$, sau đó sử dụng phương trình Fenske để đánh giá mức độ tách của tất cả các cấu tử khác.

Như vậy, quá trình tính toán sẽ phải lặp đi lặp lại vì lúc đầu phải giả thiết mức độ tách để từ đó xác định thành phần hỗn hợp đỉnh D và hỗn hợp đáy B. Biết thành phần của hỗn hợp đỉnh và đáy sẽ tìm được nhiệt độ ở trên đỉnh tháp và $\alpha_{đỉnh}$, nhiệt độ ở dưới đáy tháp và $\alpha_{đáy}$, và sau đó sẽ tìm được hệ số bay hơi tương đối hiệu dụng α_i. Quá trình lặp lại sẽ được tiến hành cho tới khi giá trị của α_i tìm được không thay đổi từ lần lặp trước đến lần lặp sau.

Phương trình Underwood áp dụng chủ yếu cho trường hợp một số cấu tử không xuất hiện trong hỗn hợp đỉnh hoặc trong hỗn hợp đáy tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{\min}$. Chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{\min}$ được xác định theo các phương trình (1.130) và (1.131) của Underwood:

$$\sum_i^{nk} \frac{(\alpha_i . x_{iD})}{\alpha_i - \theta} = R_{\min} + 1$$

và:

$$\sum_i^{nk} \frac{(\alpha_i . x_{iF})}{\alpha_i - \theta} = 1 - q_F$$

Ở đây: Hệ số bay hơi tương đối α_i của cấu tử i được xác định theo phương trình (3.137);

x_{Fi} – thành phần hỗn hợp đầu;

q_F – yếu tố caloric đặc trưng cho trạng thái nhiệt động của hỗn hợp đầu F (nếu hỗn hợp đầu là lỏng bão hòa thì $q_F = 1$ và nếu hỗn hợp đầu là hơi bão hòa thì $q_F = 0$).

θ – nghiệm chung cho cả đoạn luyện và đoạn chưng của các phương trình của Underwood cho tháp làm việc ở chế độ $R_{\min}$ khi có các vùng tách có nồng độ không thay đổi trong từng đoạn của tháp.

Nghiệm chung này phải nằm trong khoảng $\alpha_{hk} \le \theta \le \alpha_{lk}$. Ở đây, α_{hk}, α_{lk} – hệ số bay hơi tương đối của hai cấu tử chính khó bay hơi và dễ bay hơi. Các cấu tử chính thường được chọn là cặp các cấu tử khó tách nhất. Trong ví dụ dưới đây đó là các cấu tử $n - C_4$ và $i - C_5$.

Các giá trị α_i trong các phương trình (3.130) và (3.131) là các giá trị hiệu dụng nhận được từ phương trình (3.138b) hoặc (3.138c). Khi đã có các giá trị này thì đại lượng θ có thể tìm được từ

phương trình (3.131) bằng phương pháp lặp. Do hiệu số $(\alpha_i - \theta)$ có thể rất nhỏ nên θ cần phải lấy với độ chính xác bốn số sau dấu phẩy.

Các giá trị (x_{iD}) trong phương trình (3.130) là các giá trị tìm được tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{\min}$. Điều này có nghĩa đây là nồng độ sản phẩm đỉnh có thể nhận được ở trong tháp làm việc tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất với số đĩa của tháp bằng vô cùng ($N \to \infty$).

Khi hệ số bay hơi tương đối của hai cấu tử chính có giá trị gần nhau và cần phải tách hai cấu tử này triệt để, hoặc khi hệ số bay hơi tương đối của các cấu tử khác trong hỗn hợp khác nhiều so với hệ số bay hơi tương đối của hai cấu tử chính, thì khi đó chỉ có hai cấu tử chính phân bố theo chiều cao tháp ở tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{\min}$. Kết quả là nồng độ (x_{iD}) sẽ dễ dàng được xác định. Đây là trường hợp thường gặp khi tách hỗn hợp nhiều cấu tử và cũng là trường hợp sẽ được xét trong phần này. Các trường hợp khác, khi có một số hoặc tất cả các cấu tử không phải là chính cũng phân bố giữa hai sản phẩm đỉnh và đáy, đã được xem xét kỹ trong [Henley and Seader, Equilibrium – Stage Separation Operations in Chemical Engineering, Wiley, New York, 1981]. Phương pháp FUG thuận tiện cho việc thiết kế các tháp mới nhưng không thuận tiện cho việc khảo sát, phân tích các tháp đang tồn tại. Khi dùng phương pháp FUG tiện hơn cả nên chọn các thông số đầu sau đây của tháp:

1 – Tỷ số $\dfrac{R}{R_{\min}}$;

2 – Mức độ tách mong muốn của cấu tử so sánh (cấu tử chuẩn) (thường là cấu tử chính nặng r);

3 – Mức độ tách của một cấu tử khác (thường là cấu tử chính nhẹ);

4 – Lưu lượng dòng hơi *V/F* lớn nhất trong tháp.

Tuy nhiên, một trong các đại lượng đã chọn ở trên có thể được thay bằng số đĩa *N*, tỷ số $\dfrac{N}{N_{\min}}$ hoặc bằng chỉ số hồi lưu *R*.

Theo phương pháp FUG, vị trí của đĩa tiếp liệu đương nhiên đã được coi là tối ưu vì phương trình Underwood đã chấp nhận giả thiết này. Giả thiết về dòng lỏng hồi lưu về tháp ở trạng thái bão hòa đương nhiên đã có trong các phương trình Fenske và Underwood (có nghĩa là lỏng hồi lưu không được làm quá lạnh).

Một giả thiết khác cũng giới hạn phạm vi ứng dụng của các phương trình của Underwood là các dòng mol đi trong tháp phải là hằng số (không thay đổi theo chiều cao của từng đoạn tháp). Henley và Seader đã chỉ ra rằng giả thiết này có thể dẫn đến việc chỉ số hồi lưu nhỏ nhất tính được có thể nhỏ hơn đáng kể so với chỉ số hồi lưu nhỏ nhất thực tế. Trong khi đó, giả thiết về dòng mol không đổi lại không có trong phương trình Fenske. Phương pháp xác định chính xác chỉ số hồi lưu nhỏ nhất $R_{\min}$ đã được Tavana và Hensen đề xuất [Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev, 18, 154 (1979)]. Các phương trình dùng để tính gần đúng chỉ số hồi lưu nhỏ nhất cho hỗn hợp ba và bốn cấu tử đã được Glinos và Malone đề xuất [Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev, 23, 764 (1984)]. Hai tác giả này cũng đã đề xuất nguyên tắc chung để áp dụng các phương trình trên cho các hỗn hợp có số cấu tử lớn hơn bốn. Các phương trình này khá chính xác (sai số khoảng 5% so với giá trị chính xác của $R_{\min}$) và đặc biệt tiện lợi cho việc áp dụng các phương trình FUG vì khi sử dụng các phương trình này sẽ tránh được công việc

tính R_{min} khá mệt mỏi theo các phương trình của Underwood. Chương trình tính tháp chưng luyện nhiều cấu tử bằng phương pháp FUG đã được Chang soạn thảo [Hydrocarbon Process, 60(8), 79 (1980)].

Phương pháp FUG áp dụng tốt nhất cho các hỗn hợp lý tưởng hoặc gần với lý tưởng và không nên áp dụng cho những hỗn hợp khác xa lý tưởng và các hỗn hợp đẳng phí.

Ví dụ 3.6: Áp dụng phương pháp FUG.

Một thiết bị tách hỗn hợp Butane – Pentane năng suất lớn ngừng hoạt động để sửa chữa. Một phần hỗn hợp đầu của thiết bị này được chuyển sang tách ở một tháp nhỏ hơn và chỉ có 11 đĩa và 1 thiết bị đun bay hơi một phần. Hỗn hợp được đưa vào giữa tháp. Các thí nghiệm đã tiến hành cho thấy 11 đĩa và thiết bị đun bay hơi sẽ tương đương với 10 đĩa lý thuyết và dòng hơi ở trên đỉnh tháp (dòng mol) bằng 1,75 lần dòng hỗn hợp đầu. Tháp làm việc ở áp suất P = 827,4 kPa (120 psia). Hỗn hợp đầu vào tháp tại nhiệt độ sôi ($q_F = 1,0$) và ở điều kiện của đĩa tiếp liệu. Hỗn hợp đầu có lưu lượng F = 0,0126 kmol/s (100 lbmol/s) và có thành phần sau:

Cấu tử	Fx_{Fi}
C_3	5
$i-C_4$	15
$n-C_4$	25
$i-C_5$	20
$n-C_5$	35
Σ	100

Tháp tách chính cho sản phẩm đỉnh có nồng độ $i-C_5$ nhỏ hơn 7% mol và sản phẩm đáy có nồng độ $n-C_4$ nhỏ hơn 3%. Lượng sản phẩm lấy ra trên đỉnh tháp D/F = 0,489. Hãy tính kiểm tra xem liệu tháp thay thế có đảm bảo được độ tinh khiết cần thiết của sản phẩm hay không.

Bài giải

Bỏ qua trở lực của tháp và các giá trị của hằng số cân bằng pha K_i của các cấu tử sẽ được tra cứu tại P = 827 kPa (120 psia) trong cả hai đoạn của tháp theo giản đồ De Priester (hình 1.15a). Khi lưu lượng mol của các dòng pha không đổi thì độ lớn của các dòng pha trong đoạn chưng và đoạn luyện của tháp (từ cân bằng vật chất) sẽ như sau (lb–moles/h):

Đoạn luyện	*Đoạn chưng*
$D = 0,489.F = 0,489.100 = 48,9$	$B = F - D = 100 - 48,9 = 51,1$
$V = 1,75.F = 1,75.100 = 175$	$V' = V = 175$
$L = V - D = 175 - 48,9 = 126,1$	$L' = L + F = 126,1 + 100 = 226,1$
$V/L = 175/126,1 = 1,388$	$V'/L' = 175/226,1 = 0,7739$

Chú ý: để chuyển từ lb–moles/h sang kmol/s cần nhân với $1,26.10^{-4}$.

Số liệu cho trước:

1 – $N = 10$ – số đĩa lý thuyết của toàn tháp;

2 – Vị trí đĩa tiếp liệu: tối ưu;

3 – Tỷ số V/F tối đa ở đỉnh tháp $\left(V/F\right)_{max} = 1,75$;

4 – Chọn mức độ tách của một cấu tử (cấu tử $i - C_5$) để từ đó tính được mức độ tách của các cấu tử i khác;

5 – Hỗn hợp đầu vào tháp tại nhiệt độ sôi ($q_F = 1$).

Giải bài toán được bắt đầu bằng giả thiết mức độ tách của tất cả các cấu tử để từ đó đánh giá được thành phần của hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy. Các thành phần này sẽ được dùng để xác định nhiệt độ ở đỉnh và đáy của tháp để từ đó tìm được các giá trị α_i của các cấu tử tại các nhiệt độ này. Do hỗn hợp đầu vào tháp tại nhiệt độ sôi của hỗn hợp nên có thể tìm được các α_i tại nhiệt độ này. Tiếp theo sẽ xác định được hệ số bay hơi tương đối hiệu dụng theo công thức (3.138c):

$$\alpha = (\alpha_{đỉnh}.\ \alpha_{giữa}.\ \alpha_{đáy})^{1/3}$$

– Giả thiết tiếp theo về mức độ tách của cấu tử $i - C_5$: Tổng lượng cấu tử $i - C_5$ trong hỗn hợp đầu là 20. Vì nồng độ $i - C_5$ trong sản phẩm đỉnh (≤ 7%), nên sẽ giả thiết

$$\left(\frac{Dx_D}{Bx_B}\right)_{i-C_5} = \frac{3,15}{16,85} = 0,1869$$

Như đã trình bày ở trên, thường chọn tỷ số $\frac{N}{N_{min}} = (0,4 \div 0,6)$. Ở đây chọn $N_{min} = 0,6.10 = 6$.

Khi đó, phương trình Fenske (3.136a) sẽ có dạng:

$$\frac{Dx_{Di}}{Bx_{Bi}} = \left(\frac{Dx_{Di}}{Fx_{Fi} - Dx_{Di}}\right) = \alpha_i^{6,0}\,\frac{3,15}{16,85} = \alpha_i^{6,0}.0,1869$$

Từ đây, rút ra được:

$$Dx_{Di} = \frac{0,1869.\alpha_i^{0,6}}{1 + 0,1869.\alpha_i^{0,6}}Fx_{Fi}$$

Phương trình trên sẽ được dùng để tiến hành đánh giá mức độ tách cho từng cấu tử của hỗn hợp. Các kết quả tính toán xem trong bảng sau:

Stt	*Cấu tử*	α_i	$\alpha_i^{6,0}$	$0,1869.\alpha_i^{6,0}$	Fx_{Fi}	Dx_{Di}	Bx_{Bi}
1	C_3	5,00			5	5,0	0,0
2	$i - C_4$	2,63	330	61,7	15	14,8	0,2
3	$n - C_4$	2,01	66	12,3	25	23,1	1,9
4	$i - C_5$	1,00	1,00	0,187	20	3,15	16,85
5	$n - C_5$	0,843	0,36	0,0672	35	2,20	32,80
Σ					100	48,25	51,75

Từ thành phần hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy tìm được nhiệt độ đỉnh là 344°*K* (159°*F*) và nhiệt độ đáy là 386°*K* (236°*F*). Từ các nhiệt độ này và nhiệt độ sôi của hỗn hợp đầu 358°*K* (185°*F*) sẽ tìm được bộ giá trị mới của các α_i hiệu dụng. Các giá trị này khác rất ít các giá trị α_i chọn lúc đầu. Hệ quả là đại lượng *D* = 48,25 cũng sẽ không thay đổi nhiều, vì vậy, giá trị này có thể dùng để tính mức độ tách của cấu tử $i-C_5$.

Do nồng độ của cấu tử $i-C_5$ trong sản phẩm đỉnh phải ≤ 7% mol nên có thể giả thiết mức độ tách của cấu tử này bằng $\frac{(7\%.48,25)}{(20-7\%.48,25)}=\frac{3,4}{16,6}\cong 0,2048$ và phương trình dùng để đánh giá mức độ tách cho các cấu tử khác sẽ có dạng:

$$Dx_{Di}=\frac{0,2048.\alpha_i^{6,0}}{1+0,2048.\alpha_i^{6,0}}Fx_{Fi}$$

Các số liệu tính toán xem trong bảng sau:

Cấu tử	α_i	$\alpha_i^{6,0}$	$0,2048.\alpha_i^{6,0}$	Fx_{Fi}	Dx_{Di}	x_{Di}	Bx_{Bi}	x_{Bi}
C_3	4,99			5	5,0	0,102	0,0	0,000
$i-C_4$	2,62	322	65,9	15	14,8	0,301	0,2	0,004
$n-C_4$	2,02	68	13,9	25	23,3	0,473	1,7	0,033
$i-C_5$	1,00	1,00	0,205	20	3,4	0,069	16,6	0,327
$n-C_5$	0,864	0,415	0,085	35	2,7	0,055	32,3	0,636
Σ				100	49,2	1,00	50,8	1,00

Nồng độ tính được của cấu tử $i-C_5$ trong hỗn hợp đỉnh bằng 6,9% mol < 7% mol.

Trong bảng dưới đây là các kết quả tính theo phương trình Underwood tại giá trị chỉ số hồi lưu R_{min}. Các giá trị α và x_D trong bảng này là các giá trị nhận được từ phương trình Fenske cho chế độ hồi lưu hoàn toàn.

Như đã nhận xét ở trên, các giá trị nồng độ x_D đúng ra phải tính ở chế độ hồi lưu tối thiểu R_{min}. Sự không chặt chẽ này đã làm giảm độ chính xác của phương pháp Underwood. Tuy nhiên, các phương pháp tính gần đúng vẫn rất có ích (vì tính toán nhanh) và cũng vì nếu sử dụng phương pháp tính chính xác để nhận được các giá trị x_D với độ chính xác cao hơn sẽ gặp nhiều khó khăn. Giá trị tính được của $R_{min}=0,9426$. Giá trị của chỉ số hồi lưu thực tế sẽ tính được từ lưu lượng dòng hơi lớn nhất trên đỉnh tháp *V* = 0,022 kmol/s (175 lbmol/h) và lượng sản phẩm đỉnh tính được *D* = 49,2 (từ phương trình Fenske):

Bảng kết quả tính chỉ số hồi lưu R_{min} theo phương trình của Underwood:

Cấu tử	x_F	α	αx_F	$\theta = 1,36$		$\theta = 1,365$		x_D	αx_D	$\alpha - \theta$	$\frac{\alpha x_D}{\alpha - \theta}$
				$\alpha - \theta$	$\frac{\alpha x_F}{\alpha - \theta}$	$\alpha - \theta$	$\frac{\alpha x_F}{\alpha - \theta}$				
C_3	0,05	4,99	0,2495	3,63	0,0687	3,625	0,0688	0,102	0,5090	3,6253	0,1404
$i-C_4$	0,15	2,62	0,3930	1,26	0,3119	1,255	0,3131	0,301	0,7886	1,2553	0,6282
$n-C_4$	0,25	2,02	0,5050	0,66	0,7651	0.655	0.7710	0,473	0,9555	0,6553	1,4581
$i-C_5$	0,20	1,00	0,2000	–0,36	–0,5556	–0.365	–0.5479	0,069	0,0690	–0,3647	–0,1892
$n-C_5$	0,35	0,864	0,3024	–0,496	–0,6097	–0.501	–0.6036	0,055	0,0475	–0,5007	–0,0949
Σ	1,00				–0,0196		0,0014	1,000			$1,9426 = R_m + 1$

Từ các kết quả trong bảng, nội suy tìm được $\theta = 1,3647$ và $R_{min} = 0,9426$.

– Cân bằng vật chất cho đoạn luyện:

$$L_{N+1} = V_N - D$$

$$R = \frac{L_{N+1}}{D} = \frac{V_N}{D} - 1 = \frac{175}{49,2} - 1 = 2,557$$

– Ứng dụng phương trình Gilliland:

Biết $R_{min} = 0,9426$, R = 2,557 và N = 10 sẽ sử dụng đồ thị của Gilliland trên hình 3.64 hoặc phương trình Molokanov (3.135) để kiểm tra giả thiết $N_{min} = 6$. Phương trình (3.135) cho giá trị $N_{min} = 6,95$ khác với giả thiết ban đầu (N_{min} = 6) vì vậy cần phải lặp lại các thủ tục tính toán ở trên.

Ở lần tính thứ hai, với giả thiết $N_{min} = 7$, R = 2,557 và N = 10 tìm được $R_{min} = 0,9782$. Kiểm tra giá trị của N_{min} theo quan hệ Gilliland và tìm được $N_{min} = 6,85$. Đây là giá trị gần với giả thiết của lần tính thứ 2 (N_{min} = 7).

Kết quả tính nồng độ của hỗn hợp đỉnh, hỗn hợp đáy và α của lần tính này xem trong bảng sau.

Cấu tử	α_i	Dx_{Di}	Bx_{Bi}	x_{Di}	x_{Bi}
C_3	4,98	5,00	0,0	0,1004	0,0
$i-C_4$	2,61	14,91	0,09	0,2996	0,0017
$n-C_4$	2,02	24,16	0,84	0,4852	0,0168
$i-C_5$	1,00	3,48	16,52	0,0700	0,3283
$n-C_5$	0,851	2,23	32,87	0,0448	0,6532
		49,78	50,32	1,0000	1,0000

Các kết quả tính toán cho thấy, nồng độ 7% mol của $i-C_5$ trong sản phẩm đỉnh D và nồng độ 3% mol của $n-C_4$ trong sản phẩm đáy của tháp ban đầu cũng có thể đạt được ở trong tháp nhỏ hơn.

Các kết quả nhận được bằng phương pháp FUG không phù hợp với các kết quả nhận được bằng phương pháp tính chính xác (xem trong bảng so sánh sau đây). Tuy nhiên, với những giả thiết đã chấp nhận trong phương pháp FUG thì các kết quả nhận được có thể được coi là khá tốt.

Cấu tử	x_{Di}		x_{Bi}	
	Chính xác	*FUG*	*Chính xác*	*FUG*
C_3	0,102	0,100	0,0	0,0
$i-C_4$	0,299	0,300	0,006	0,002
$n-C_4$	0,473	0,485	0,037	0,017
$i-C_5$	0,073	0,070	0,322	0,328
$n-C_5$	0,053	0,045	0,635	0,653
Σ	1,000	1,000	1,000	1,000

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bekiaris, N.; Meski, G.A.; Radu, C., M. and Morari, M.: "Multiple Steady States in Homogenous Azeotropic Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) No. 9, pp. 2023/2038.
2. Bernot, Chr.; Doherty, M. F.; and Malone, M. F.: "Feasibility and Separation Sequencing in Multicomponent Batch Distillation," *Chemical Engineering Science* 46 (1991) No. 5/6, pp. 1311/1326.
3. Block, U.; and Hegner, B.: "Development and Application of a Simulation Model for Three-Phase Distillation," *AIChE Journal* 22 (1976) No. 3, pp. 582/589.
4. Block, U.; and Hegner, B.: "Simulationsmethode für homogene Flüssigkeitsphasenreaktionen mit überlagerter Destillation," *Vt Verfahrenstechnik* 11 (1977) No. 2, pp. 101/104.
5. Bosnjakovic, F.; and Knoche, K. F.: Technische Thermodynamik, Sternkopf Verlag, Darmstadt 1997.
6. Chilton, T. H.; and Colburn, A. P: "Distillation and Absorption in Packed Columns," *Industrial and Engineering Chemistry* 27 (1935) No. 3, pp. 255/260.
7. Doherty, M. F.; and Calderola, G. A.: "Design and Synthesis of Homogenous Azeotropic Distillation, 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extraktive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 24 (1985) No. 4, pp. 474/485.
8. Goldstein, R. P.; and Stanfield, R. B.: "Flexible Method for the Solution of Distillation Design Problems Using Newton – Raphson Technique," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 9 (1970) No. 1, pp. 78/84.
9. Gorak, A.: Berechnungsmethoden der Mehrstoffrektifikation–Theorie und Anwendungen, Thesis RWTH–Aachen 1990.
10. Hausen, H. "Rektifikation von Dreistoffgemischen," *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens.* 6 (1935) No. 1, pp. 9/22.
11. Henley, E. J.; and Seader, J. D.: "Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1981.
12. Holland, C. D.: Multicomponent Distillation. Interscience, New York. 1963.
13. King, C. J.: Separation Processes. McGraw–Hill, New York. 1980.
14. Krishnammthy, R,; and Taylor, R.: "Simulation of Packed Distillation and Absorption Columns," *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 24 (1985) No. 3, pp. 513/524.
15. Levy, S. G.; van Dongen, D. B.; and Doherty, M. F.: "Design and Synthesis of Homogenous Azeotropic Distillation 2." "Minimum Reflux Calculations for Non-ideal and Azeotropic Columns," *Ind. Eng. Chem. Res.* 24 (1985) No. 4, pp. 463/474.

16. Lewis, W. K.; and Matheson, G. L.: "Studies in Distillation. Design of Rectifying Columns for Natural and Refinery Gasoline." *Industrial and Engineering Chemistry* 24 (1932) No. 5, pp. 494/498.

17. McCabe, W. I.; and Thiele, E. W,: "Graphical Design of Fractionating Columns," *Industrial and Engineering Chemistry* 17 (1925) No. 6, pp. 606/611.

18. Naphtali, I. M.; and Sandholm, D. P.: "Multicomponent Separation Calculation by Linearization," *AIChE Journal* 17 (1971) No. 1, pp. 148/153.

19. Stichlmair, J.: "Zerlegung von Dreistoffgemischen durch Rektifikation." *Chem – Ing – Tech.* 60 (1988) No. 10, pp. 747/754.

20. Stichlmair, J.: "Separation of Ternary Mixtures by Rectification," *International Chemical Engineering* 31 (1991) No. 3, pp. 423/433.

21. Stichlmair, J. G.; and Herguijuela, J. R.: "Separation Regions and Processes of Zeotropic and Azeotropic Ternary Distillation," *AIChE Journal* 38 (1992) No. 10, pp. 1523/1535.

22. Stichlmair, J.; Offers, H.; and Potthoff, R. W.: "Minimum Reflux and Minimum Reboil in Ternary Distillation", *Ind. Eng. Chem. Res* 32 (1993) No. 10, pp. 2438/2445.

23. Taylor, R.; and Kooijman, H. A.: "Composition Derivatives of Activity Coefficient Models," *Chem. Eng. Comm.* 102 (1991), pp. 87/106.

24. Taylor, R.; and Kooijman, H. A.; and Woodman, M. R.: "Industrial Applications of a Non–Equilibrium Model of Distillation and Absorption Operations, "ICHEME SYMPOSIUM SERIES, (1993) No. 128, pp. A415/A427.

25. Thiele, E. W.; and Geddes, R. L: "Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures", *Industrial and Engineering Chemistry* 25 (1933) No. 3, pp. 289/295.

26. Treyball, R. G.: Mass–Transfer Operations. McGraw–Hill, New York. 1968.

27. Underwood, A. J. V.: "Fractional Distillation of Multicomponent Mixtures." *Chem. Eng. Prog.* 44 (1948) No. 8, pp. 603/614.

28. Vogelpohl, A. "Rektifikation von Dreistoffgemischen," "Teil 1: Rektifikation als Stoffaustauschvorgang und Rekftifikationslinien idealer Gemische," *Chemie–Ing–Tech.* 36 (1964). No. 9, pp. 907/915.

29. Vogelpohl, A. "Rektifikation von Dreistoffgemischen," "Teil 2: Rektifikation realer Gemische und Berechnung der Dreistoffrektifikation" *Chemie–Ing–Tech.* 36 (1964). No. 10, pp. 1033/1045.

30. Vogelpohl, A. "Die optimale Lage des Zulaufbodens bei der Vielstoffrektifikation." *Chem. Ing. Tech.* 47 (1975) No. 21, pp. 895.

31. Wahnschafft, O. M.; Köhler, J. W.; Blaβ, E.; and Westerberg, A. W.: "The Product Composition Regions of Single–Feed Azeotropic Distillation Columns," *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) No. 10, pp. 2345/2362.

32. Wang, J. C.; and Henke, G. E.: "Tridiagonal Matrix for Distillation," *Hydrocarbon Processing* 45 (1966) No. 8, pp. 155/163.

33. Nguyễn Hữu Tùng, Báo cáo tổng kết đề tài cấp nhà nước KC–06–17CN: Tìm các giải pháp kỹ thuật nhằm nâng cao chất lượng và hiệu suất thu hồi cồn," Hà nội, 2005.

34. Nguyễn Hữu Tùng, Cao Thị Mai Duyên, *"Phân loại các tạp chất có trong dung dịch rượu êtylíc – nước sản xuất bằng phương pháp lên men và nghiên cứu phân bố nồng độ của chúng theo chiều cao của tháp chưng luyện"*. Kỷ yếu hội nghị khoa học lần thứ 20, Trường ĐHBK Hà nội, 2006.

35. Nguyễn Hữu Tùng, Cao Thị Mai Duyên, *"Phân tích và tổng hợp hệ thống chưng luyện hỗn hợp nhiều cấu tử tiết kiệm năng lượng"*. Tạp chí khoa học & công nghệ. Tập 45 – Số 1B, 2007.

36. Nguyễn Hữu Tùng, Cao Thị Mai Duyên, *"Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phân bố nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp dầu fusel ở trong tháp chưng luyện hỗn hợp etanol – nước và các tạp chất"*. Tạp chí Hóa học. Tập 4– Số 5A, 2008.

37. Nguyễn Hữu Tùng, Cao Thị Mai Duyên, *"Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phân bố nồng độ của Mêtanol trong tháp tinh chế cồn"*. Tạp chí khoa học & công nghệ các trường đại học kỹ thuật. Số 65, 2008.

38. Nguyễn Hữu Tùng, *"Quy trình thu hồi cồn từ hỗn hợp cồn đầu"*. Bằng độc quyền sáng chế. Số: 6600; 2007.

Chương 4
CÁC QUÁ TRÌNH CHƯNG CẤT ỨNG DỤNG TRONG CÔNG NGHIỆP

4.1. PHẠM VI THAY ĐỔI CÁC THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ CỦA CÁC QUÁ TRÌNH CHƯNG CẤT TRONG CÔNG NGHIỆP

Để đảm bảo điều kiện làm việc của hệ thống thiết bị và để đạt được hiệu quả kinh tế cũng như đảm bảo các yêu cầu về môi trường, các thông số của các quá trình chưng cất công nghiệp phải nằm trong một khoảng thay đổi nhất định. Chương này sẽ đề cập tới phạm vi thay đổi của một số thông số quan trọng nhất của quá trình chưng cất trong công nghiệp.

4.1.1. Phạm vi thay đổi của nhiệt độ

Đối với các quá trình chưng cất trong công nghiệp luôn tồn tại giới hạn trên của nhiệt độ làm việc. Một trong những lý do phải giới hạn nhiệt độ làm việc của các quá trình chưng cất đó chính là nguy cơ bị phân hủy nhiệt của các cấu tử ở trong hỗn hợp cần tách. Trong thực tế rất nhiều các hợp chất bị phân hủy dần dần ở nhiệt độ cao. Một số các hợp chất thậm chí còn bị phân hủy ở ngay tại nhiệt độ sôi thường của chúng. Nhiệt độ cho phép tối đa của một số hợp chất được dẫn trong bảng 4.1.

Bảng 4.1. Nhiệt độ làm việc tối đa cho phép của các tháp chưng cất để tránh phân hủy nhiệt

Hợp chất	*Nhiệt độ làm việc lớn nhất, °C*	*Áp suất làm việc, bar*	*Chú thích*
Axít sunphuaríc, H_2SO_4	170 °C	1 bar	Phân hủy tạo thành SO_3
Per hyđrôxít, H_2O_2	60 - 80 °C	1 bar	Hơi gây nổ
Dầu thô	350 °C	2,1 bar	Bị phân hủy
Dầu thô đã tách phân đoạn nhẹ	420 °C	0,013 bar	Bị phân hủy
Styrene	100 °C		Bị pôlyme hóa
Dầu mỡ bò	260 °C	5.10^{-3} bar	Bị phân hủy
Axít Nitoríc	Nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ sôi thường		Tạo thành NO_x và có thể tách được bằng quá trình nhả bằng không khí
Axít Acrylíc	130 °C		Bị pôlyme hóa

Quá trình phân hủy nhiệt của các chất phụ thuộc vào nhiệt độ cũng như thời gian chịu tác dụng của nhiệt độ. Các số liệu dẫn trong bảng 4.1 là các giá trị gần đúng cho các điều kiện chưng cất điển hình.

Nguyên nhân thứ hai góp phần quyết định giới hạn trên của nhiệt độ chính là nguồn nhiệt được sử dụng trong công nghiệp. Ngoại trừ một vài trường hợp đặc biệt, còn trong đại đa số các trường hợp nguồn nhiệt được sử dụng rộng rãi chính là hơi nước bão hòa. Áp suất có thể tạo được của hơi nước sẽ quyết định giới hạn trên của nhiệt độ. Ngoài ra, giới hạn trên của nhiệt độ cũng sẽ phụ thuộc vào hiệu số nhiệt độ cần thiết để quá trình truyền nhiệt diễn ra bình thường trong các thiết bị đun nóng và đun bay hơi các hỗn hợp lỏng (hiệu số nhiệt độ này khoảng 10 – 30°C). Trong các trường hợp đặc biệt (ví dụ như quá trình chưng cất dầu thô, quá trình nâng cao nồng độ của axit sunphuaric) nhiệt độ cao có thể đạt được bằng cách sử dụng chất tải nhiệt là dầu nóng hoặc bằng khói lò. Trong những trường hợp này nhiệt độ phù hợp tương ứng sẽ khoảng 300 và 400°C. Thông thường, các tháp chưng cất không sử dụng nguồn nhiệt là năng lượng điện. Trong bảng 4.2 dẫn các số liệu về nhiệt độ tối đa và giá so sánh của một số nguồn nhiệt dùng cho các tháp chưng cất. Số liệu về giá tương đối của các nguồn nhiệt dẫn trong bảng chỉ mang tính tham khảo vì các số liệu này không được đại đa số các công ty đánh giá một cách chính xác và đặc biệt giá của hơi áp suất cao luôn có xu thế ước tính thấp hơn so với thực tế.

Bảng 4.2. Nhiệt độ tối đa và giá so sánh của một số nguồn nhiệt

Nguồn nhiệt	*Nhiệt độ, °C*	*Giá so sánh*
Hơi nước:		
Hơi thải	90°C	50%
Hơi áp suất thấp (7 bar)	140°C	100%
Hơi áp suất trung bình (15 bar)	170°C	130%
Hơi áp suất cao (30 bar)	200°C	150%
Hơi áp suất cao (80 bar)	260°C	
Dầu nóng	300°C	
Dầu nóng (tổng hợp)	400°C	
Khói lò	450°C	

Giới hạn dưới của nhiệt độ trong các tháp chưng cất sẽ do nhiệt độ của các chất làm lạnh và ngưng tụ ở trên đỉnh tháp quyết định. Trong đại đa số các trường hợp, chất làm lạnh được sử dụng là nước nên để cho thiết bị ngưng tụ làm việc bình thường thì nhiệt độ thấp nhất trong tháp phải khoảng 45 – 50°C (nhiệt độ cao nhất của nước làm lạnh thường không vượt quá 45 – 50°C).

Hiện tại, xu thế sử dụng không khí làm chất làm lạnh ngày càng được tăng cường nên nhiệt độ nhỏ nhất trong tháp chưng cất sẽ trong khoảng 60 – 70°C. Đôi khi nước đá hoặc các tác nhân lạnh đã hóa lỏng (như amôniắc, prôpan, nitơ) cũng được sử dụng làm chất làm lạnh, nhưng các chất làm lạnh này thường có giá thành cao. Nhiệt độ thấp nhất và giá so sánh của một số chất làm lạnh được dẫn trong bảng 4.3.

Bảng 4.3. Nhiệt độ nhỏ nhất và giá tương đối của một số chất làm lạnh

Chất làm lạnh	*Nhiệt độ, ^0C*	*Giá tương đối, %*
Không khí	50–70^{0}C	60%
Nước từ tháp làm nguội	40–50^{0}C	100%
Nước đá	20–30^{0}C	150%
Amôniắc	10^{0}C -5^{0}C -30^{0}C	300% 400% 500%
Nước muối	0^{0}C	300%
Propan/Prôpylen	-30^{0}C	
Êtan/Etylen	-75^{0}C	
Mêtan	-150^{0}C	

4.1.2. Phạm vi thay đổi của áp suất

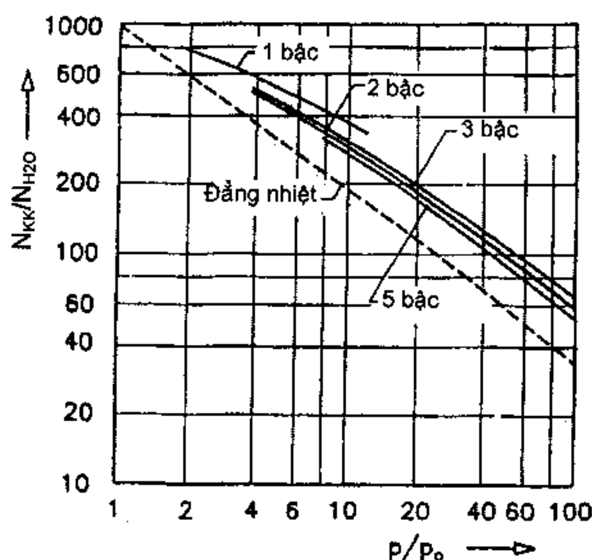
Để thỏa mãn các yêu cầu về nhiệt độ đun nóng và nhiệt độ làm nguội thì cần phải chọn đúng áp suất làm việc của tháp hoặc phải bổ sung thêm các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp. Thông thường, để giảm nhiệt độ làm việc, quá trình tách cần phải được tiến hành ở áp suất chân không. Về mặt kỹ thuật, để tạo được áp suất làm việc của tháp trong khoảng 0,06 ÷ 0,08 bar chỉ cần sử dụng bơm chân không kiểu rôto một cấp. Trong trường hợp nếu cần áp suất làm việc của tháp khoảng 0,013 bar sẽ phải sử dụng bơm chân không hai cấp. Chân không cao hơn $(2 \div 5).10^{-3}$ bar rất ít khi được sử dụng trong tháp chưng cất vì khi đó chi phí vận hành và chi phí đầu tư cho hệ thống tạo chân không sẽ rất cao.

Trong những trường hợp trên, thay vì sử dụng độ chân không cao có thể thêm vào hỗn hợp cần tách các chất có nhiệt độ sôi thấp nhằm giảm nhiệt độ sôi của hỗn hợp. Các chất phụ gia (bổ sung vào hỗn hợp) thường là các chất khí trơ (không khí và nitơ) và đặc biệt cho các hệ hữu cơ thường bổ sung hơi nước (vì nước sẽ dễ dàng được tách ra sau khi ngưng tụ).

Để tăng nhiệt độ sôi của các hỗn hợp có nhiệt độ sôi thấp, tháp chưng cất có thể làm việc ở áp suất cao hơn. Tuy nhiên, khi áp suất làm việc của tháp càng cao thì mức độ khác nhau giữa nồng độ của pha hơi và pha lỏng sẽ càng nhỏ. Giới hạn trên của áp suất làm việc của tháp sẽ nằm trong khoảng áp suất tới hạn của các cấu tử. Các hợp chất hyđrôcacbon có nhiệt độ sôi thấp như mêtan thường được tách trong các tháp làm việc ở áp suất bằng khoảng 70% áp suất tới hạn của các hợp chất này. Trong khi đó êtylen và êtan lại được chưng cất ở áp suất bằng 40% – 50% áp suất tới hạn của chúng, còn prôpylen và prôpan lại được chưng cất ở áp suất bằng 34 – 50% áp suất tới hạn.

Làm việc ở áp suất cao là một vấn đề rất cơ bản và phức tạp của các quá trình công nghiệp vì khi đó các dòng khí và các dòng lỏng phải được nén và bơm đến áp suất cao hơn. Trong một số trường hợp nên tăng áp suất của pha lỏng thay cho việc tăng áp suất của pha hơi vì tiêu hao năng lượng khi nén lỏng sẽ thấp hơn nhiều so với trường hợp nén pha hơi. Các số liệu dùng để so sánh tiêu hao năng lượng khi nén 1 kg không khí và 1 kg nước được thể hiện trên hình 4.1. Các đồ thị trên hình này cho thấy rất rõ

tiêu hao năng lượng khi nén không khí gấp hàng trăm đến hàng nghìn lần so với tiêu hao năng lượng khi nén nước. Sự khác nhau này sẽ đúng cho tất cả các hệ bởi có sự khác nhau đáng kể giữa khối lượng riêng của lỏng và của hơi.



Hình 4.1. So sánh tiêu hao năng lượng N (kw/kg) khi nén không khí (N_{kk}) và nén nước (N_{H2O}) đến áp suất cao

4.1.3. Phạm vi thay đổi kích thước của tháp

Số bậc lý thuyết trong các tháp chưng cất cũng có giới hạn. Các số liệu dẫn trong bảng 4.4 cho thấy số bậc lý thuyết của một tháp chưng cất lớn hơn 100 rất ít khi được sử dụng trong công nghiệp.

Một vấn đề rất quan trọng thường gặp trong thiết kế các tháp chính là vấn đề chọn đúng vật liệu chế tạo tháp. Đối với các hệ có khả năng ăn mòn cao (ví dụ như các axít) thủy tinh Pyrex phải được chọn làm vật liệu chế tạo tháp. Trong trường hợp này, đường kính của tháp sẽ không thể vượt quá $D \leq 1$m và áp suất làm việc cũng sẽ không vượt quá $P \leq 1$bar. Các tháp chưng cất công nghiệp có đường kính lớn nhất khoảng D = 13 – 15 m.

Bảng 4.4. Các cấu tử chính của các quá trình chưng cất công nghiệp quan trọng và số đĩa lý thuyết điển hình của tháp [Perry, 1984]

Cấu tử chính	*Số đĩa điển hình*
Nitrogen/oxygen	100
Argon/oxygen	150
Hệ Hyđrôcacbon	
Dầu thô (tháp tách phân đoạn ở áp suất khí quyển)	51
Ethylene/ethane	73
Propylene/propane	138

Propyne/1 – 3 – butadiene	40
1– 3 butadiene/vinyl acetylene	130
Benzene/toluene	34, 53
Benzene/ethyl benzene	20
Benzene/diethyl benzene	50
Toluene/ethyl benzene	28
Toluene/xylenes	45
Ethyl benzene/styrene	70
O – xylene/m – xylene	130
Hệ hữu cơ	
Methanol/formaldehyde	23
Dichloroethane/trichloroethane	30
Acetic acid – acetic anhydride	50
Acetic anhydride/ethylene diacetate	32
Vinyl acetate/ethyl actate	90
Ethylene glycol/diethylene glycol	16
Cumene/phenol	38
Phenol/acetophenone	39, 54
Hệ nước	
HCN/nước	15
Acetic acid/ nước	40
Methanol/ nước	60
Ethanol/ nước	60
Isopropanol/ nước	12
Vinyl acetate/ nước	35
Ethylene oxide/ nước	50
Ethylene glycol/ nước	16

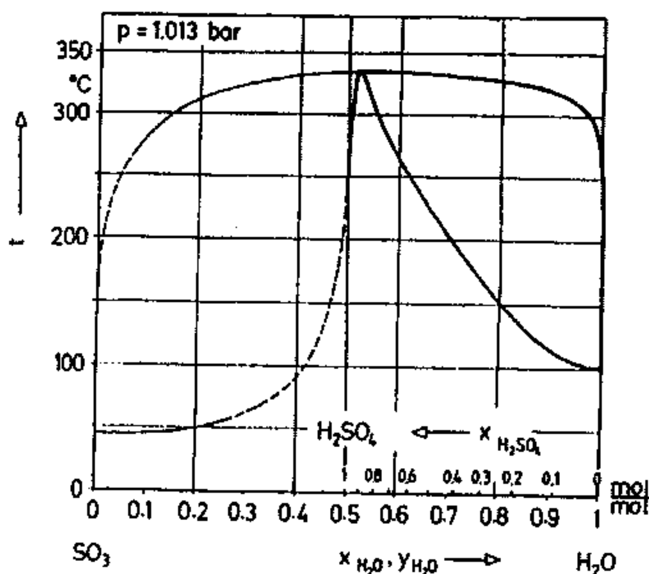
4.2. TÁCH HỖN HỢP HAI CẤU TỬ

Trong phần này sẽ xét một vài ví dụ của các quá trình chưng cất công nghiệp dùng để tách hỗn hợp hai cấu tử. Các ví dụ được dẫn dưới đây chủ yếu để minh họa tầm quan trọng của các giới hạn của các thông số vừa được trình bày ở trên.

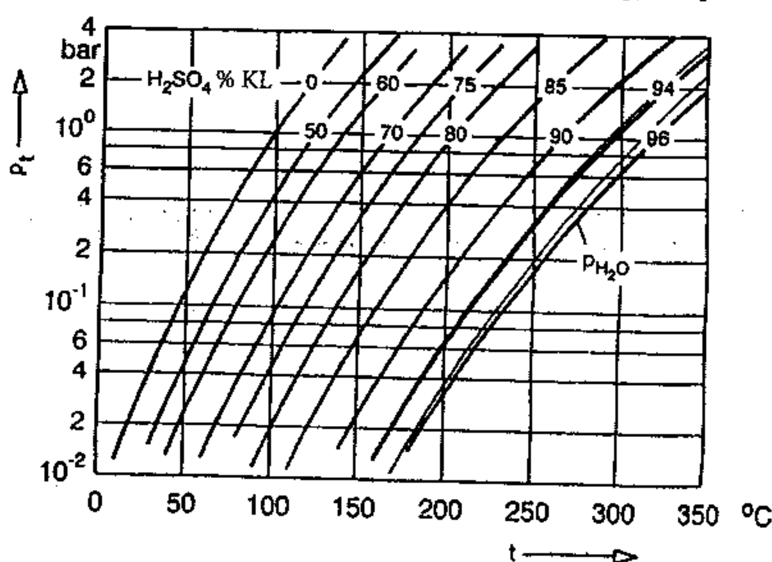
4.2.1. Quá trình nâng cao nồng độ axít sunphuaríc

Axít sunphuaríc là một trong những hóa chất cơ bản quan trọng nhất của công nghiệp hóa chất. Axít sunphuaríc được sử dụng trong nhiều quá trình hóa học nhằm tăng cường các phản ứng hóa học và trong đại đa số các trường hợp, sau khi thực hiện phản ứng, axít sunphuaríc sẽ ở dạng axít loãng.

Nhiệt độ sôi và nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp H_2O/H_2SO_4 tại áp suất P = 1bar được thể hiện trên hình 4.2. Hệ trên có điểm đẳng phí cực đại có nồng độ H_2SO_4 bằng 98,4% khối lượng. Trong khoảng nồng độ của axít H_2SO_4 đến 75% khối lượng, pha hơi hầu như chỉ có nước. Áp suất hơi của hệ H_2O/H_2SO_4 tại các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên hình 4.3 [Perry, 1984]. Đồ thị trên hình 4.3 rất hữu ích cho việc xác định các điều kiện của quá trình nâng cao nồng độ H_2SO_4.



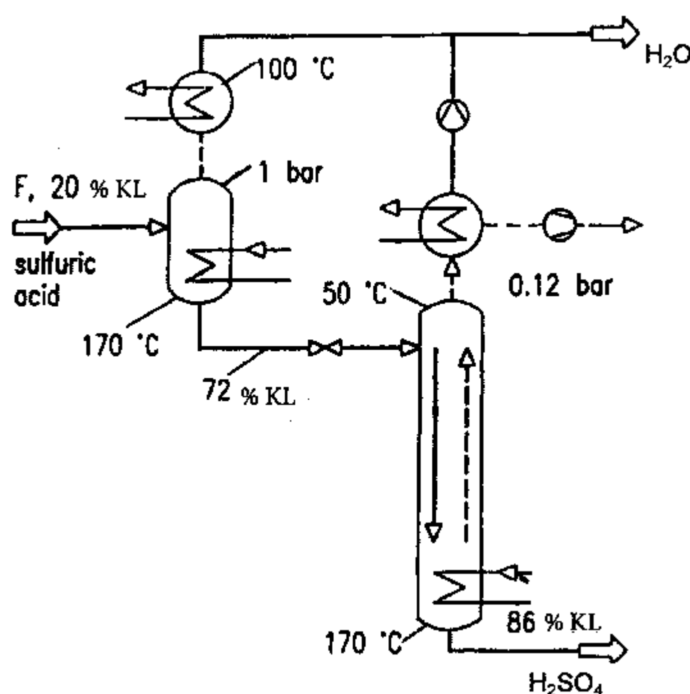
Hình 4.2. Cân bằng pha lỏng – hơi, nhiệt độ sôi và nhiệt độ điểm sương của hỗn hợp H_2O/H_2SO_4 tại áp suất P = 1 bar [Perry, 1984]



Hình 4.3. Áp suất hơi của hỗn hợp H_2O/H_2SO_4 [Perry, 1984]. Tham số trên đồ thị: Nồng độ % khối lượng của H_2SO_4.

Nước được sử dụng để làm lạnh và ngưng tụ hơi đi ra khỏi đỉnh của tháp. Vì vậy, nhiệt độ nhỏ nhất ở trên đỉnh tháp khoảng 40 – 50°C (xem bảng 4.3). Do đi ra khỏi đỉnh tháp hầu như là nước tinh khiết nên áp suất làm việc nhỏ nhất của tháp sẽ khoảng 0,12 bar. Nồng độ lớn nhất của axít ở dưới đáy tháp sẽ phụ thuộc vào nguồn nhiệt. Khi sử dụng hơi nước có áp suất P_H = 15 bar (200°C) làm nguồn nhiệt thì nhiệt độ lớn nhất ở trong tháp sẽ khoảng 170°C và tương ứng với nhiệt độ này nồng độ axít sẽ khoảng 86% khối lượng. Do có giới hạn về nhiệt độ như trên nên nồng độ của axít sunphuaric nhận được trong các nhà máy công nghiệp sẽ thấp hơn nhiều so với giới hạn nhiệt động do điểm đẳng phí tạo ra (< 98,4% khối lượng).

Để nâng cao nồng độ của axít sunphuaric có thể sử dụng quá trình làm việc tại hai mức áp suất khác nhau (hình 4.4). Ở giai đoạn đầu, axít loãng được nâng nồng độ đến 72% khối lượng tại áp suất thường trong thiết bị chưng cất một bậc. Ở các điều kiện trên pha hơi ra khỏi thiết bị chỉ chứa duy nhất nước (không chứa H_2SO_4 hoặc SO_3). Ở giai đoạn hai, axít sẽ được nâng nồng độ đến 86% khối lượng tại áp suất P = 0,12 bar. Do trong pha hơi có chứa H_2SO_4 (ở dạng SO_3) nên quá trình tách sẽ được thực hiện trong tháp chưng cất có nhiều bậc. Khí SO_3 trong pha hơi sẽ được hấp thụ bằng dòng axít sunphuaric đi vào đỉnh tháp.

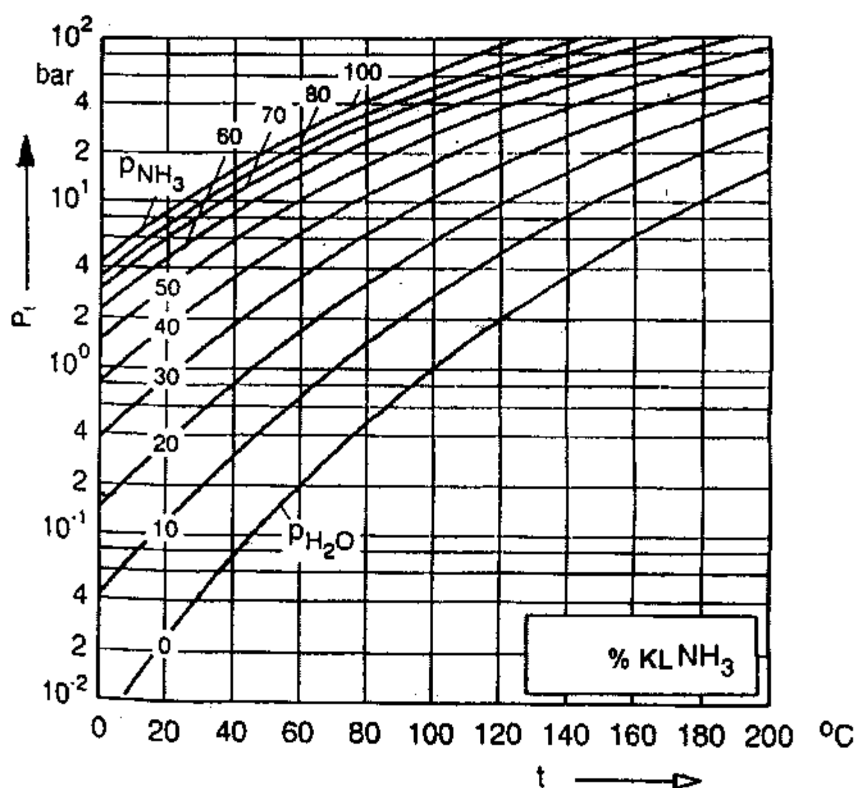


Hình 4.4. Sơ đồ nguyên lý quá trình nâng cao nồng độ của axit sunphuaric (% khối lượng)

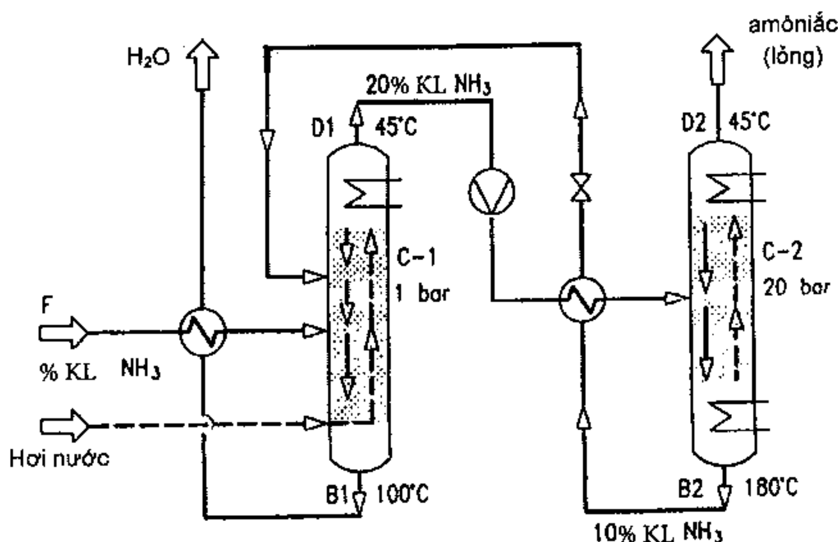
Quá trình tuần hoàn H_2SO_4 không chỉ đơn thuần nhằm nâng cao nồng độ của axít H_2SO_4 mà còn để loại bỏ các tạp chất. Trong quá trình nâng cao nồng độ của axít các chất hữu cơ bị phân hủy và sẽ đi theo dòng hơi đi ra khỏi thiết bị. Các chất vô cơ thường bị kết tủa trong quá trình nâng cao nồng độ của axít và quá trình kết tủa này xảy ra chủ yếu ở khoảng nồng độ 60% khối lượng của H_2SO_4.

4.2.2. Quá trình thu hồi amôniắc từ nước thải

Amôniắc là một hóa chất độc hại và thường có trong nước thải và vì vậy phải được tách ra khỏi nước thải và thu hồi ở dạng lỏng tinh khiết. Hàm lượng điển hình của amôniắc trong nước thải khoảng 1%. Có thể thấy từ hình 4.5 [Rizvi và Heidemann, 1987] nhiệt độ điểm sương của amôniắc rất thấp (– 33,4°C) tại áp suất thấp P = 1 bar. Để nâng nhiệt độ điểm sương đến 50°C (nhiệt độ nhỏ nhất có thể làm nguội – ngưng tụ bằng nước), thì cần phải tăng áp suất đến khoảng P = 20 bar. Tại áp suất này, nhiệt độ sôi của nước khoảng 212°C và đây là nhiệt độ quá cao đối với thiết bị đun bay hơi sử dụng nguồn nhiệt là hơi nước. Vì những lý do nêu trên nên quá trình tách amôniắc thường cần được thực hiện theo sơ đồ hai bước (hình 4.6) [Wunder,1990]. Tại bước thứ nhất, phần lớn nước được tách ở dưới đáy của tháp C – 1 làm việc tại áp suất thường. Hỗn hợp ở trên đỉnh của tháp này phải có nhiệt độ sôi thấp hơn 45°C. Theo hình 4.5, tại nhiệt độ này nồng độ tối đa của NH_3 trong hỗn hợp đỉnh tháp sẽ bằng 20% khối lượng. Hỗn hợp đỉnh này sẽ được nén đến áp suất P = 20 bar và đưa sang tháp C – 2. Sản phẩm đỉnh của tháp C – 2 sẽ là amôniắc tinh khiết. Nhiệt độ ở đáy của tháp C – 2 khoảng 180°C và ứng với nhiệt độ này nồng độ nhỏ nhất của NH_3 trong hỗn hợp đáy sẽ khoảng 10% khối lượng, vì vậy dòng này phải được tuần hoàn về tháp C – 1. Do hỗn hợp đáy của tháp C – 1 là nước nên có thể loại bỏ thiết bị đun bay hơi đáy tháp C – 1 và sử dụng hơi nước trực tiếp để cấp nhiệt cho tháp.



Hình 4.5. Sự phụ thuộc của áp suất hơi của dung dịch Amôniắc/Nước vào nhiệt độ [Rizvi và Heidemann,1987]. Tham số trên hình vẽ: Nồng độ % khối lượng NH_3 trong lỏng



Hình 4.6. Sơ đồ nguyên lý quá trình thu hồi amôniắc từ nước thải [Wunder,1990]
(Nồng độ NH_3: % khối lượng)

Ví dụ 4.1

Hãy xác định lưu lượng các dòng D_1 và B_2 cho quá trình thu hồi amôniắc từ nước thải theo sơ đồ trên hình 4.6. Biết hỗn hợp đầu có nồng độ amôniắc bằng 1% khối lượng.

Bài giải

– Cân bằng vật chất cho toàn bộ hệ thống thiết bị theo amôniắc:

$$D_2 \cong F.X_F = F.0,01 \quad (1)$$

– Cân bằng vật chất cho tháp C – 2:

$$D_1 = D_2 + B_2 \quad (2)$$

– Cân bằng vật chất cho tháp C – 2 theo nước:

$$D_1.\,0,8 = B_2.0,9 \quad (3)$$

Từ các phương trình (1), (2) và (3) rút ra được:

$$B_2 = 0,08F \text{ và } D_1 = 0,09F \quad (4)$$

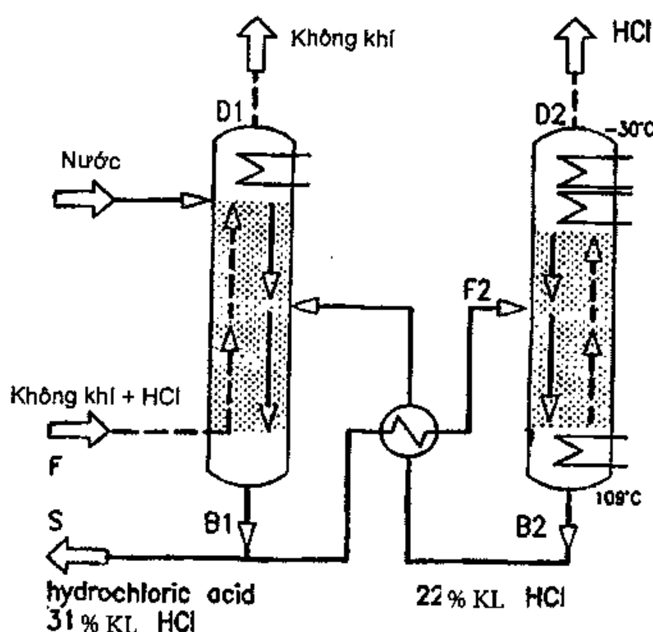
Như vậy, khi cho B_2 tuần hoàn về tháp C – 1 lưu lượng dòng vào tháp này tăng thêm 8%. Dòng vào tháp C – 2 bằng 9% dòng vào của toàn bộ quá trình.

4.2.3. Quá trình thu hồi khí hydrô clorua từ hỗn hợp khí trơ

Quá trình thu hồi khí HCl từ hỗn hợp với khí trơ được thể hiện trên hình 4.7 [Stichlmair, 1979]. Quá trình này có thể áp dụng để tách hỗn hợp khí giàu khí HCl và không chứa (hoặc chứa ít) nước. Nhiệt độ sôi thường của HCl là – 85°C. Để tránh quá trình làm việc ở nhiệt độ thấp, khí HCl trước tiên được hấp thụ bằng nước, sau đó sẽ thu hồi HCl bằng phương pháp chưng cất. Do khí HCl hòa tan rất tốt trong nước, nên sau tháp hấp thụ có thể nhận được axit clohyđric có nồng độ đến 31% khối lượng.

Quá trình hấp thụ khí HCl bằng nước là quá trình tỏa nhiều nhiệt nên nhiệt độ sẽ tăng trong thiết bị hấp thụ. Ở nhiệt độ cao, nước sẽ bay hơi từ lỏng và chuyển sang pha khí. Hơi nước đi ra khỏi đỉnh tháp sẽ được ngưng tụ và cho tuần hoàn về tháp.

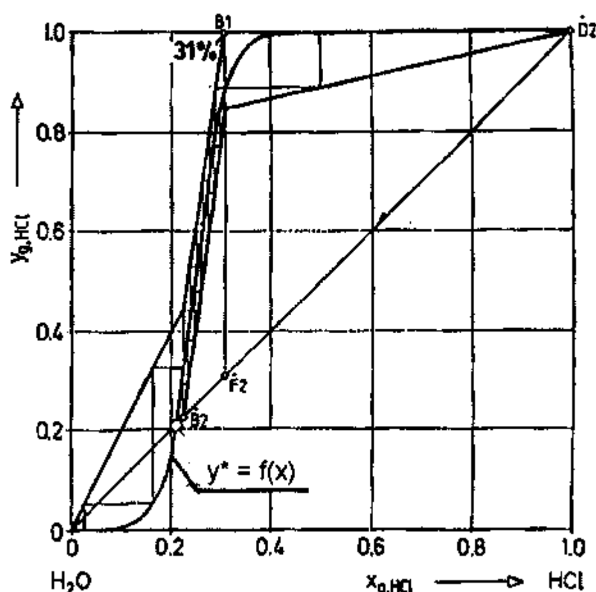
Axít clohyđríc tạo thành trong tháp hấp thụ sẽ đi qua thiết bị trao đổi nhiệt, sau đó đi vào tháp chưng cất C–2. Khí HCl tinh khiết được tách ra sẽ đi lên đỉnh tháp và đi ra ngoài, còn hỗn hợp đẳng phí axít HCl – Nước (21% khối lượng) được lấy ra ở đáy tháp, sau đó tuần hoàn về đoạn dưới của tháp C–1. Do dòng nước mới được liên tục đưa vào quá trình, do đó một lượng nước hoặc phân đoạn giàu nước phải được lấy ra ngoài. Trong đại đa số các trường hợp, một phần của hỗn hợp đáy của tháp hấp thụ được lấy ra ngoài làm sản phẩm phụ vì axít clohyđríc nồng độ 31% khối lượng đáp ứng các tiêu chuẩn của sản phẩm thương mại. Trong khi đó, khí HCl tinh khiết thu hồi được sẽ dùng để sản xuất axít có nồng độ không dưới 45% khối lượng.



Hình 4.7. Sơ đồ nguyên lý quá trình thu hồi HCl từ hỗn hợp với khí thải trơ [Stichlmair, 1979]

Hình 4.8 thể hiện đồ thị $y - x$ của quá trình thu hồi HCl từ hỗn hợp với khí trơ. Do vai trò của khí trơ trong tháp hấp thụ chỉ là làm giảm áp suất riêng phần của nước và của HCl, nên trong quá trình tính toán không cần phải quan tâm đến các khí này. Như vậy, khi tính toán chỉ phải xét đến nước và HCl tại áp suất $P_t - P_{khí\ trơ}$. Hệ quả là nhiệt độ sôi của lỏng cũng sẽ được xác định tại hiệu số áp suất trên (tương tự như trong tháp chân không).

Do nhiệt tỏa ra khi hấp thụ HCl tương đương với nhiệt hóa hơi của nước nên lưu lượng dòng hỗn hợp khí (bỏ qua phần khí trơ) hầu như không đổi, và đường cân bằng pha cho hệ HCl – Nước có thể xác định tại áp suất không đổi $P_t - P_{khí\ trơ}$. Khi áp suất riêng phần của HCl trong hỗn hợp đầu lớn hơn 0,1 bar thì đường cân bằng pha trong tháp hấp thụ và tháp chưng cất sẽ gần như nhau.



Hình 4.8. Đồ thị McCabe – Thiele của quá trình thu hồi HCl biểu diễn trên hình 4.7

Quá trình thu hồi HCl trên có thể thay đổi bằng cách lấy sản phẩm phụ (22% khối lượng HCl ở dưới đáy tháp chưng cất C–2 thay cho sản phẩm ở đáy tháp hấp thụ C–1). Do hỗn hợp B_2 có nồng độ HCl thấp hơn và nồng độ nước cao hơn, nên hiệu suất thu hồi HCl tinh khiết sẽ đạt đến 70%. Tuy nhiên, hỗn hợp B_2 có nồng độ thấp hơn so với tiêu chuẩn của sản phẩm phụ là axít 31% khối lượng.

Ví dụ 4.2

Hãy xác định hiệu suất thu hồi khí HCl tinh khiết và lưu lượng của các dòng của quá trình thể hiện trên hình 4.7

Bài giải

– Góc nghiêng của đường làm việc của đoạn trên của tháp hấp thụ có thể xác định theo hình 4.8:

$$L/G_{HCl} = 2 \text{ (Bỏ qua khí trơ)} \quad (1)$$

– Góc nghiêng của đường làm việc của đoạn dưới của tháp hấp thụ (hình 4.8):

$$L/G_{HCl} = 4{,}7 \quad (2)$$

– Lưu lượng dòng nước đưa vào quá trình:

$$L_{H_2O} = G_{HCl} \text{ với } G_{HCl} = F.y_{HCl} \quad (3)$$

Từ (1) và (2) rút ra được $L = 2L_{H_2O}$ và điều này có nghĩa là một nửa dòng lỏng đi trong đoạn trên của tháp hấp thụ sẽ do thiết bị ngưng tụ tạo ra và phần còn lại được đưa từ ngoài vào.

Toàn bộ lượng nước đưa vào tháp sẽ được lấy ra theo dòng sản phẩm phụ *S* (axít clohyđric 31% khối lượng).

– Cân bằng vật chất theo nước:

$$L_{H_2O} = S(1 - 0{,}31) \quad (4)$$

Kết hợp (4) với (3) sẽ được:

$$S = L_{H_2O} / (1-0,31) = G_{HCl} / (1-0,31) \cong 1,45G_{HCl} \quad (5)$$

– Cân bằng vật chất theo HCl:

$$G_{HCl} = D_2.1,0 + S.0,31 \quad (6)$$

Kết hợp (6) với (5) sẽ được:

$$D_2 = 0,45G_{HCl} \quad (7)$$

Như vậy hiệu suất thu hồi HCl tinh khiết sẽ bằng 45%. Lượng HCl còn lại sẽ đi vào dòng S (axít clohyđric 31% khối lượng).

– Dòng hỗn hợp đầu của tháp C–2:

$$F_2 = 4,7G_{HCl} - S = 4,7G_{HCl} - 1,45G_{HCl} = 3,25G_{HCl} \quad (8)$$

– Dòng hỗn hợp đáy B_2 của tháp C–2:

$$B_2 = F_2 - D_2 = 3,25G_{HCl} - 1,45G_{HCl} = 1,8G_{HCl} \quad (9)$$

4.2.4. Quá trình Linde dùng để tách hỗn hợp không khí

Tách hỗn hợp không khí thành các cấu tử nitơ và ôxy (và thường tách cả argon) được thực hiện ở qui mô lớn bằng các quá trình nhiệt độ thấp (quá trình thâm lạnh). Vào năm 1980 sản lượng của ôxy đã đạt $112,2.10^6$ T/năm và quá trình tách không khí đã trở thành quá trình quan trọng thứ hai chỉ sau quá trình lọc dầu [Baldus, 1983].

Hình 4.9. Sơ đồ nguyên lý quá trình Linde để tách hỗn hợp không khí

Sơ đồ nguyên lý của quá trình Linde dùng để tách hỗn hợp không khí được thể hiện trên hình 4.9 [Baldus, 1983]. Đầu tiên không khí được nén đến áp suất khoảng 6 bar và sau đó được làm lạnh bằng

các dòng nitơ và ôxy. Sau đó nước, khí CO_2 và các hyđrô cácbon được tách ra khỏi hỗn hợp khí bằng phương pháp hấp phụ trên chất hấp phụ Zêolít (rây phân tử). Tiếp theo hỗn hợp không khí được làm lạnh cho tới khi khoảng 20% khí được hóa lỏng. Hỗn hợp khí – lỏng của không khí sau đó được đưa vào tháp kép của Linde để tách thành nitơ và ôxy. Cả hai sản phẩm này được đưa qua các thiết bị trao đổi nhiệt E–1, E–2 và E–3.

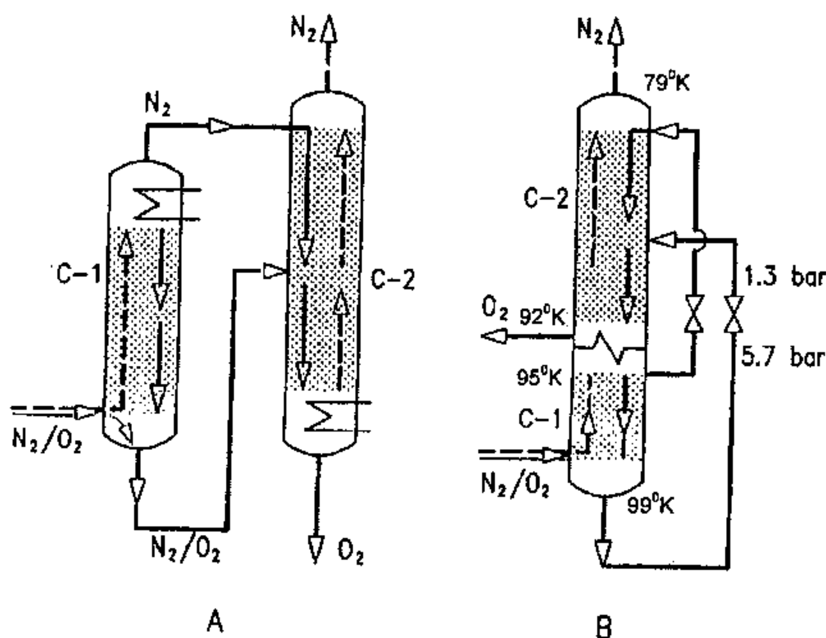
Trong các thiết bị này không khí đầu sẽ được hạ nhiệt độ, còn nitơ, ôxy sản phẩm sẽ được đốt nóng.

Nhiệt độ thấp cần thiết cho quá trình tách của Linde được tạo ra bằng cách dãn một phần nitơ (khoảng 12% hỗn hợp đầu) từ áp suất 5,7 bar đến 1,3 bar (hiệu ứng Joule – Thomson).

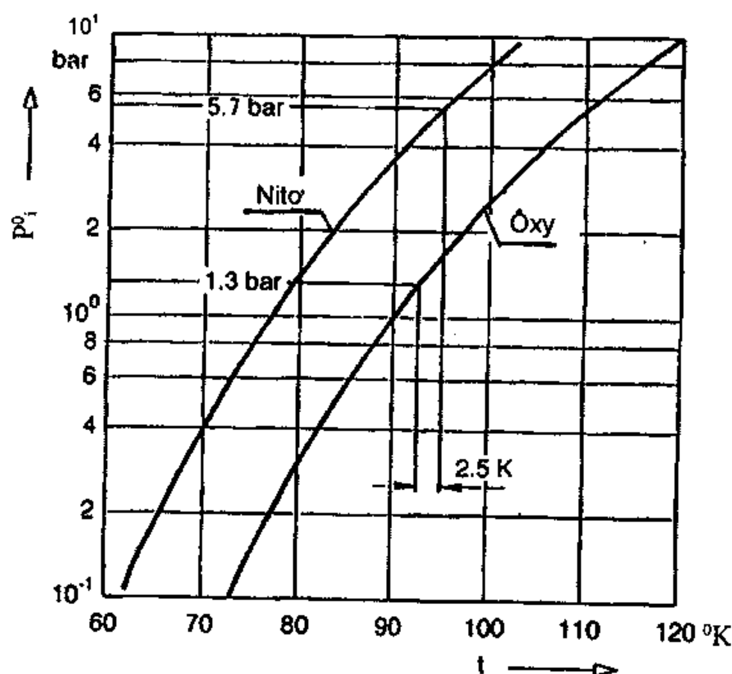
Đặc điểm nổi bật của quá trình Linde chính là tháp chưng cất kép. Đây là một tháp chưng cất không có thiết bị đun bay hơi ở đáy tháp và không có thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp. Để có thể hiểu rõ hơn nhiệm vụ của tháp có thể sử dụng sơ đồ trên hình 4.10. Tách hỗn hợp hai cấu tử trong tháp kép Linde được thực hiện theo hai bước. Tại bước thứ nhất, một phần nitơ tinh khiết được tách ra khỏi hỗn hợp không khí. Tại bước này, do hỗn hợp đầu gồm chủ yếu là khí (chỉ có khoảng 12% hỗn hợp đầu là lỏng) nên tháp chỉ cần có đoạn luyện và thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp (tháp C–1). Hỗn hợp đỉnh của tháp C–1 được sử dụng làm dòng hồi lưu cho tháp C–2 (sau khi đi qua van tiết lưu nhiệt độ của dòng này sẽ giảm từ nhiệt độ khoảng 93^0K đến khoảng 79^0K). Dòng hỗn hợp đáy của tháp C–1 sau khi qua van tiết lưu được đưa vào tháp C–2 (hỗn hợp đầu F_2) và được tách trong tháp này thành nitơ và ôxy. Do dòng hồi lưu của tháp C–2 được lấy từ tháp C–1 (dòng D_1) nên tháp C–2 không có thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp. Như vậy tháp C–1 chỉ có thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp, còn tháp C–2 chỉ có thiết bị đun bay hơi đáy tháp. Do quá trình ngưng tụ trên đỉnh tháp C–1 được thực hiện tại áp suất P = 5,7 bar, còn quá trình đun bay hơi ở đáy tháp C–2 được thực hiện tại áp suất P = 1,3 bar, nên hai thiết bị này có thể kết nối nhiệt với nhau và khi đó nhiệt lấy đi từ thiết bị ngưng tụ của tháp C–1 sẽ dùng để cấp cho thiết bị đun bay hơi ở đáy của tháp C–2. Áp suất làm việc nhỏ nhất của tháp C–2 không thể nhỏ hơn 1,3 bar vì còn cần phải có áp suất để thắng trở lực của các thiết bị trao đổi nhiệt E–1, E–2 và E–3. Để tạo động lực cho quá trình trao đổi nhiệt cần phải có hiệu số nhiệt độ ít nhất bằng $2{,}5^0$K nên áp suất làm việc trong tháp C–1 khi đó phải không được nhỏ hơn 5,7 bar (xem hình 4.11).

Trong tháp kép của Linde, tháp C–2 được đặt chồng lên đỉnh của tháp C–1 và khi đó thiết bị ngưng tụ của tháp C–1 và thiết bị đun bay hơi đáy tháp C–2 được kết hợp thành một thiết bị trao đổi nhiệt duy nhất.

Quá trình tách hỗn hợp không khí ở nhiệt độ thấp là quá trình rất tinh tế. Năng lượng cần thiết cho quá trình tách do máy nén hỗn hợp khí đầu cung cấp. Nhiệt độ thấp của quá trình được tạo ra khi tiết lưu các dòng lỏng từ áp suất 5,7 bar xuống 1,3 bar (sử dụng hiệu ứng Joule – thomson). Trong các hệ thống tách không khí hiện đại, khi một phần của các sản phẩm được lấy ra ở dạng lỏng có nhiệt độ thấp (nhiệt độ thâm độ), các van tiết lưu được thay thế bằng các máy dãn khí. Năng lượng tiêu tốn cho quá trình tách không khí hiện đại sẽ khoảng 1,9 kW/kmol không khí (khi sử dụng máy dãn và lấy các sản phẩm ở dạng khí) [Streich, 1975]. Khi thay thế các tháp đĩa loại lỗ (tháp áp suất cao có 40 đĩa và tháp áp suất thấp có 60 đĩa) bằng các tháp loại đệm cấu trúc, năng lượng tiêu tốn cho quá trình tách hỗn hợp không khí sẽ giảm được khoảng 8% [Agrawal et al., 1992].



Hình 4.10. Quá trình tách ôxy và nitơ ra khỏi hỗn hợp không khí
A – Sơ đồ hai tháp; B – Sơ đồ tháp kép của Linde

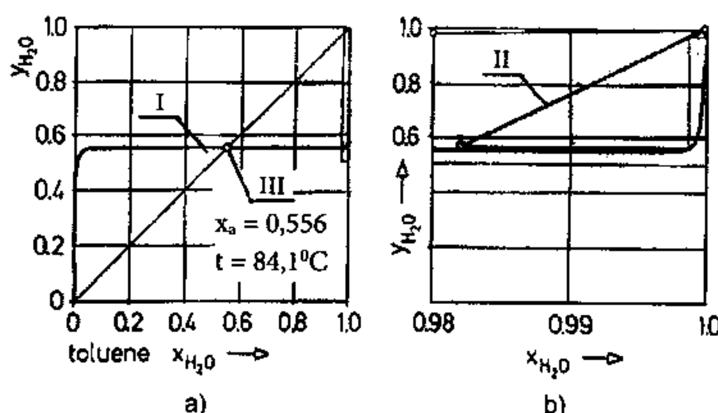


Hình 4.11. Xác định áp suất làm việc khi có kết nối nhiệt giữa hai tháp C – 1 và C – 2 của tháp kép Linde

4.2.5. Quá trình tinh chế nước

Nước thải từ rất nhiều quá trình bị ô nhiễm các chất hữu cơ có độ hòa tan rất hạn chế trong nước. Các hỗn hợp nước – các chất hữu cơ thường tạo thành các hỗn hợp đẳng phí dị thể có nhiệt độ sôi thấp. Kết quả là các chất hữu cơ này có thể lấy ra ở dạng các hỗn hợp đỉnh của các tháp (ngay cả khi các chất hữu cơ có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của nước vẫn tách được ở trên đỉnh tháp).

Xét ví dụ tách tôluen ra khỏi hỗn hợp với nước. Giả thiết nước bão hòa tôluen ở nhiệt độ 80°C. Nồng độ của tôluen trong nước khi đó sẽ là 1,6% mol. Nhiệt độ sôi của hỗn hợp gồm hai pha lỏng tôluen – nước sẽ bằng 84,1°C. Áp suất hơi của nước ở nhiệt độ 84,1°C sẽ bằng 0,55 bar và áp suất hơi của tôluen sẽ bằng 0,45 bar (tổng của hai áp suất sẽ bằng 1 bar (hình 4.17)). Trong vùng không tan lẫn của hai chất cân bằng pha sẽ không phụ thuộc vào nồng độ của lỏng (xem hình 4.12a). Hỗn hợp đẳng phí có nồng độ của nước bằng 0,55% mol. Đối với quá trình tách tôluen, phần của đường cân bằng pha nằm gần phía cấu tử nước tinh khiết (đặc biệt là vùng tôluen tan trong nước) sẽ rất quan trọng. Vùng này được thể hiện riêng trên hình 4.12b.



Hình 4.12. Đồ thị McCabe – Thiele của quá trình tách tôluen ra khỏi hỗn hợp nước.

I – Đường cân bằng pha; II – Đường làm việc; III – Điểm đẳng phí

Ở vùng nồng độ trên đường cân bằng pha nằm phía dưới đường chéo của đồ thị McCabe – Thiele. Điều này có nghĩa là ở vùng này cấu tử nước (cấu tử có nhiệt độ sôi thấp hơn tôluen) lại là cấu tử bay hơi yếu hơn so với tôluen, và vì vậy nồng độ của nước trong pha lỏng sẽ cao hơn nồng độ của cấu tử này trong pha hơi. Pha hơi sẽ được làm giàu cấu tử tôluen đến 45%. Hỗn hợp hơi này sau khi ngưng tụ sẽ tạo thành hai pha lỏng: pha lỏng có nồng độ nước cao sẽ được hồi lưu về tháp, còn pha hữu cơ có nồng độ tôluen cao (nồng độ nước trong pha này khoảng 0,02% mol [Sorensen và Arlt,1979]) sẽ được lấy ra ngoài.

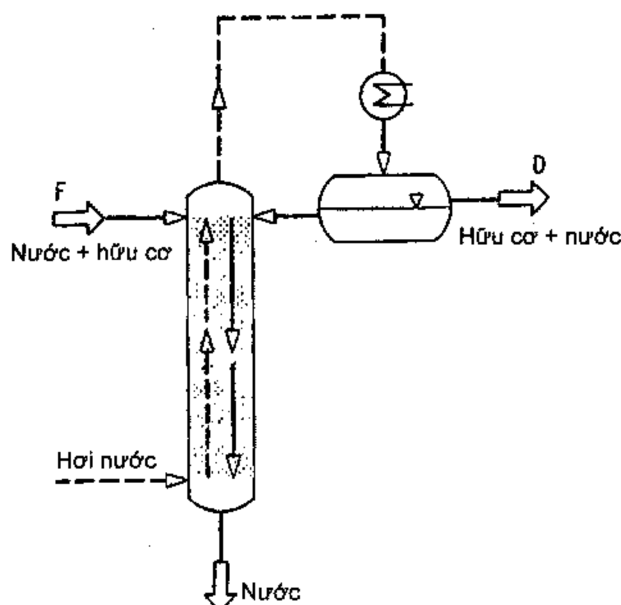
Đối với quá trình trên, nếu sử dụng hơi nước trực tiếp để đun bay hơi ở đáy tháp (hơi nước thải có giá thành thấp) thì sẽ không cần thiết bị đun bay hơi đáy tháp và vì vậy chi phí để thực hiện quá trình tách sẽ giảm xuống. Trong trường hợp này, điểm kết thúc của đường làm việc sẽ không nằm trên đường chéo của đồ thị McCabe – Thiele và sẽ có tọa độ ($y_{H_2O} = 1, \; x = x_B$) (hình 4.12).

Hình 4.13 biểu diễn sơ đồ nguyên lý của quá trình chuẩn dùng để tách các chất hữu cơ có nhiệt độ sôi cao ra khỏi hỗn hợp với nước. Quá trình này sẽ sử dụng được khi cấu tử hữu cơ chính ít nhất phải không được tan hoàn toàn trong nước. Lượng hơi nước tiêu tốn điển hình cho quá trình này bằng khoảng 5 – 10% lượng hỗn hợp đầu *F*.

Nếu pha hữu cơ lấy ra khỏi tháp chứa quá nhiều nước thì có thể tinh chế pha này bằng một bước tách tương tự và một ví dụ của quá trình này sẽ được trình bày trong phần 4.4.

Trong nhiều trường hợp, khi pha hữu cơ chứa các cấu tử nhẹ tan hoàn toàn trong nước (ví dụ như methanol hoặc axêtôn) thì các cấu tử này có thể tách được ở dạng hỗn hợp đỉnh của tháp tách thứ

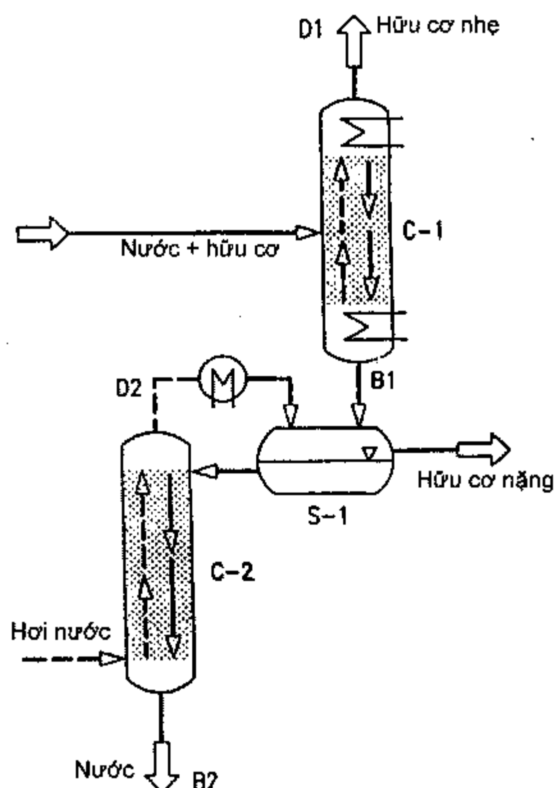
nhất (hình 4.14). Ví dụ hệ có chứa cấu tử hữu cơ nhẹ là hệ Axêtôn – Nước – Tôluen. Giả sử hỗn hợp trên bão hòa tôluen, khi đó axêtôn sẽ được tách ở dạng hỗn hợp đỉnh D_1 của tháp C–1. Hỗn hợp đáy B_1 của tháp này sẽ có thành phần nằm trong vùng không tan lẫn của nước và tôluen và hỗn hợp này sẽ được tách trong thiết bị lắng phân lớp S – 1 thành pha hữu cơ và pha nước. Pha nước sau đó được tách trong tháp C–2 (tháp này thường chỉ có đoạn chưng) bằng cách sử dụng hơi nước trực tiếp tương tự như quá trình thể hiện trên hình 4.13.



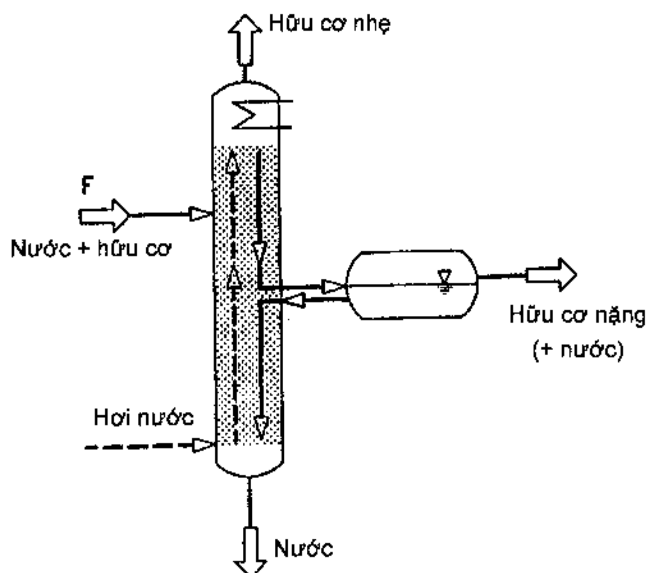
Hình 4.13. Sơ đồ nguyên lý của quá trình chuẩn dùng để tách các chất hữu cơ có nhiệt độ sôi cao từ hỗn hợp với nước

Đối với quá trình thể hiện trên hình 4.14, hơi đi ra khỏi đỉnh tháp C–2 và sau đó được ngưng tụ có nồng độ bằng nồng độ của hơi tạo ra trong thiết bị đun bay hơi ở đáy của tháp C–1. Vì vậy, quá trình trên có thể được hoàn thiện thêm bằng cách kết nối trực tiếp hai tháp. Khi kết nối, dòng hơi đi ra khỏi đỉnh tháp C–2 sẽ được đưa trực tiếp vào đáy tháp C–1, vì vậy thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp C–2 và thiết bị đun bay hơi ở đáy tháp C–1 sẽ được loại bỏ. Khi kết nối trực tiếp hai tháp C–1 và C–2 sẽ được một tháp kết hợp và sản phẩm ở trên đỉnh của tháp này sẽ là axêtôn, còn sản phẩm đáy của tháp này sẽ là nước tinh khiết. Các chất hữu cơ nặng (ở đây là tôluen) sẽ tập trung ở giữa tháp và ở đây sẽ tạo thành vùng hai pha lỏng. Hỗn hợp lỏng này sẽ được lấy ra từ một vài đĩa nằm phía dưới đĩa tiếp liệu và được đưa sang tách phân lớp trong thiết bị lắng phân lớp. Từ thiết bị lắng phân lớp, pha nước sẽ được đưa tuần hoàn về tháp, còn pha hữu cơ sẽ được lấy ra làm sản phẩm phụ.

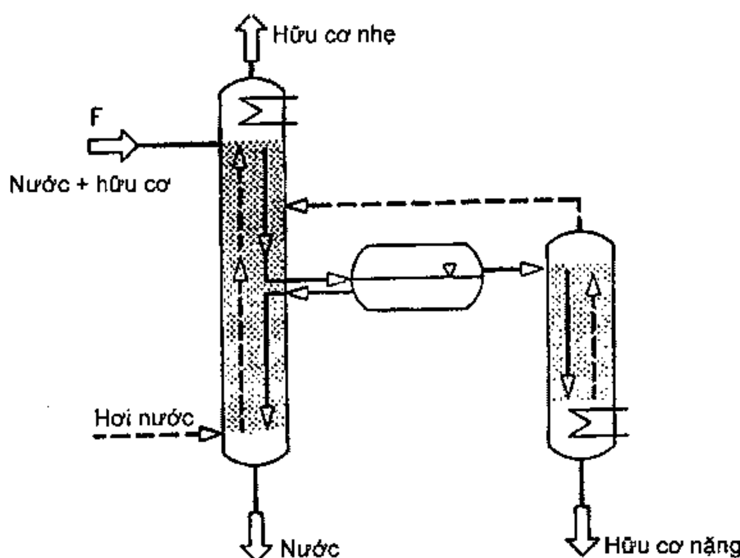
Tùy theo độ hòa tan của nước trong pha hữu cơ, lượng nước trong nhiều trường hợp trong pha này có thể tương đối nhiều và lượng nước này có thể được dễ dàng tách ra khỏi pha hữu cơ bằng tháp chưng cất thứ hai (hình 4.16). Hỗn hợp đỉnh của tháp thứ hai ở dạng hơi được đưa tuần hoàn về tháp chính, còn hỗn hợp đáy sẽ là sản phẩm hữu cơ tinh khiết.



Hình 4.14. Sơ đồ nguyên lý quá trình tách các chất hữu cơ có nhiệt độ sôi thấp và nhiệt độ sôi cao từ hỗn hợp với nước



Hình 4.15. Sơ đồ kết nối trực tiếp các tháp của quá trình biểu diễn trên hình 4.14



Hình 4.16. Sơ đồ nguyên lý của quá trình tách các chất hữu cơ có nhiệt độ sôi thấp và nhiệt độ sôi cao từ hỗn hợp với nước bằng các tháp được kết nối trực tiếp

4.2.6. Chưng cất bằng hơi nước trực tiếp

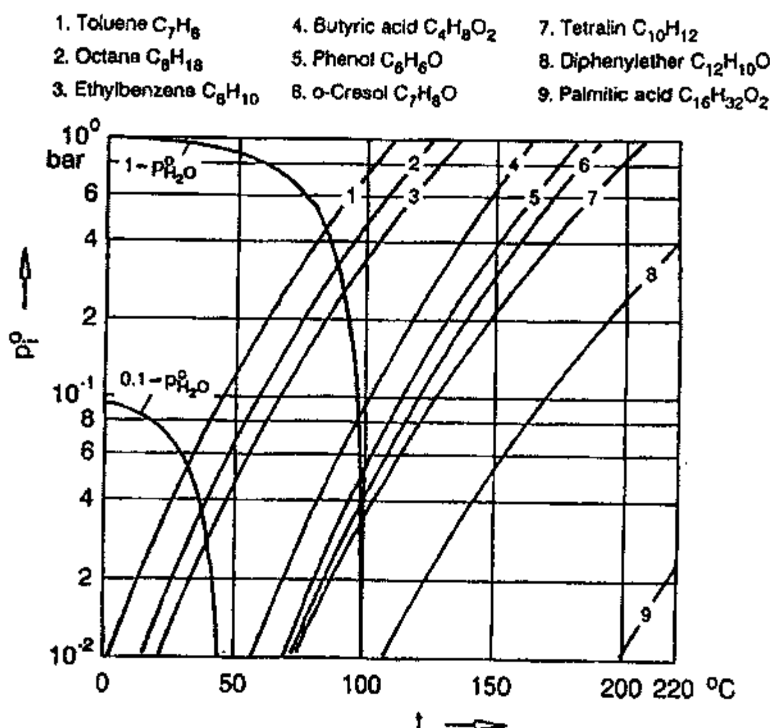
Chưng cất bằng hơi nước trực tiếp là trường hợp đặc biệt của quá trình chưng cất dùng để tách cấu tử hữu cơ có nhiệt độ sôi cao ít tan trong nước ra khỏi hỗn hợp với nước. Do trong hỗn hợp này luôn tồn tại vùng không tan lẫn của các cấu tử nên nhiệt độ sôi của hỗn hợp sẽ được giảm xuống và nhiệt độ sôi của hỗn hợp luôn nhỏ hơn nhiệt độ sôi của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất. Ngay cả các cấu tử hữu cơ có nhiệt độ sôi cao, khi ở trong hỗn hợp với nước, sẽ có nhiệt độ sôi nhỏ hơn nhiệt độ sôi của nước. Như vậy, quá trình chưng cất bằng hơi nước trực tiếp sẽ tạo điều kiện để tránh phân hủy nhiệt của các hợp chất hữu cơ. Đây là một trong những ưu thế chính của quá trình tách hỗn hợp bằng phương pháp chưng cất bằng hơi nước trực tiếp.

Nhiệt độ sôi của các hỗn hợp các hợp chất không tan trong nước có thể dễ dàng xác định được theo đồ thị trên hình 4.17. Từ đồ thị này dễ dàng xác định được sự phụ thuộc của hiệu số giữa áp suất chung của hệ p_t và áp suất hơi của nước p_{H_2O} vào nhiệt độ t ($\Delta p = p_t - p_{H_2O} = f(t)$). Hình 4.17 biểu diễn các đồ thị cho hai giá trị p_t = 1 bar và p_t = 0,1 bar. Từ giao điểm của các đường cong $(p_t - p_{H_2O})$ với đường áp suất hơi của các chất hữu cơ sẽ dễ dàng tìm được nhiệt độ sôi của hỗn hợp. Từ giao điểm này cũng sẽ xác định được áp suất hơi bão hòa p_i^o của các chất hữu cơ cũng như sẽ tính được nồng độ trong pha hơi của các cấu tử hữu cơ $y_i^* = p_i^o / p_t$. Đồ thị trên hình 4.17 cho thấy ngay cả các chất hữu cơ có nhiệt độ sôi rất cao nhưng trong hỗn hợp với nước cũng sẽ sôi ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nước.

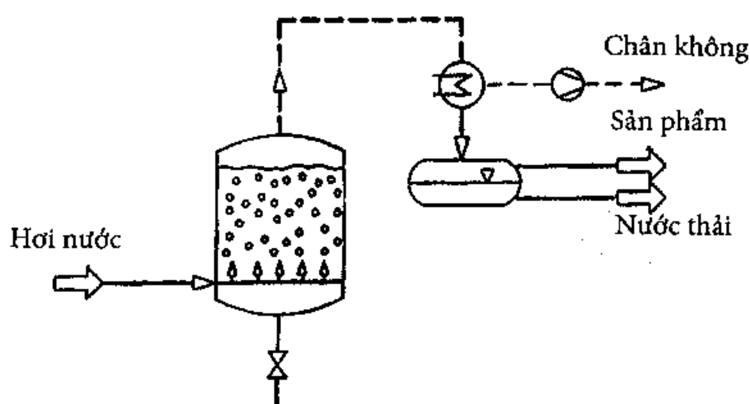
Sơ đồ nguyên lý của quá trình chưng cất bằng hơi nước trực tiếp làm việc theo phương thức gián đoạn được thể hiện trên hình 4.18 [Sattler, 1988].

Theo sơ đồ này, hơi nước được sục trực tiếp vào lỏng ở trong bình chưng và hơi nước sẽ bị ngưng tụ một phần. Ngay sau khi nhiệt độ của hỗn hợp lỏng trong bình chưng đạt tới nhiệt độ sôi, chất hữu cơ sẽ được bay hơi và được tách ra khỏi hỗn hợp. Dòng hơi đi ra khỏi bình chưng và đi vào thiết bị ngưng tụ. Lỏng nhận được sau ngưng tụ sẽ bị phân thành hai pha: pha hữu cơ và pha nước. Pha nước (nằm ở

phần dưới của thiết bị ngưng tụ) sẽ được lấy ra ngoài. Pha nước tạo thành thường chứa một lượng nhỏ chất hữu cơ (nước thải bị ô nhiễm) sẽ là nhược điểm chính của phương pháp chưng cất bằng hơi nước trực tiếp.



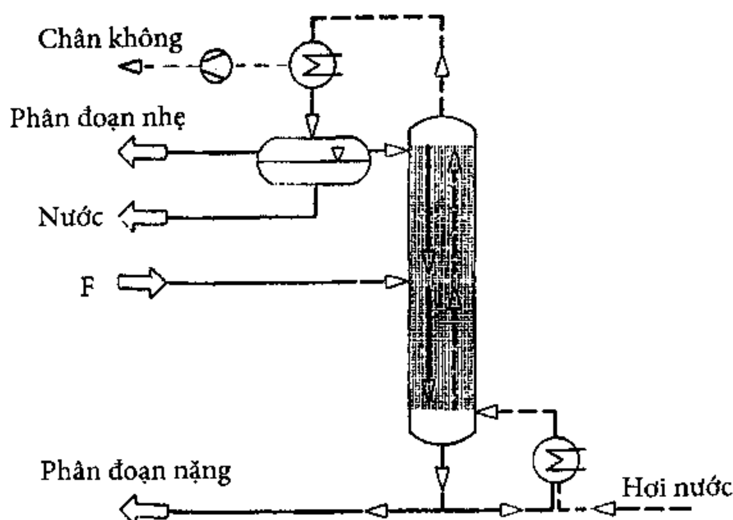
Hình 4.17. Sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của một số chất hữu cơ có nhiệt độ sôi cao và ít tan trong nước p_i^o vào nhiệt độ t. p_t – áp suất chung, bar; p_{H2O} – áp suất của hơi nước, bar



Hình 4.18. Sơ đồ nguyên lý của quá trình chưng cất gián đoạn bằng hơi nước trực tiếp

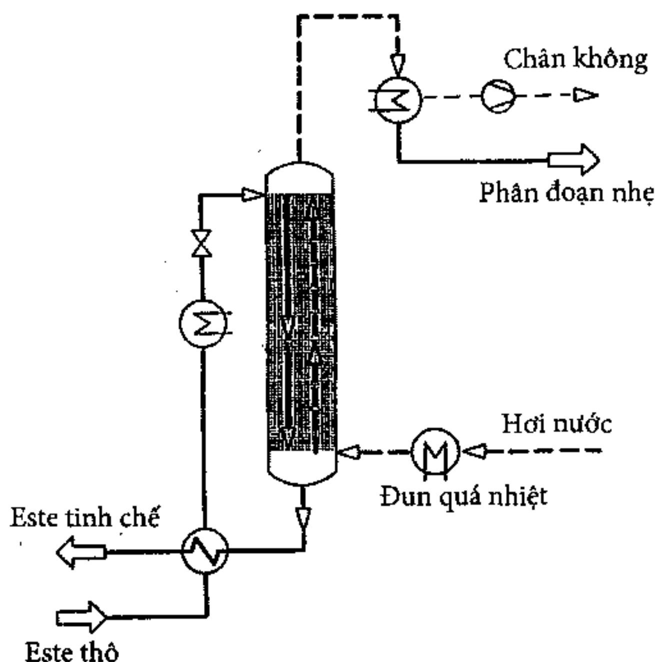
Sơ đồ nguyên lý của quá trình chưng cất liên tục bằng hơi nước trực tiếp được thể hiện trên hình 4.19. Để giảm đến mức tối thiểu lượng hơi nước trực tiếp dùng cho quá trình chưng cất (lượng nước này sau đó sẽ bị ô nhiễm các chất hữu cơ), trong sơ đồ chưng cất thường sử dụng thiết bị đun bay hơi đáy tháp được cấp nhiệt bằng hơi gián tiếp. Ngoài ra, trong tháp tách sẽ sử dụng nguyên tắc ngược chiều của các dòng pha lỏng và pha hơi để tăng cường hiệu suất của quá trình chuyển khối. Trong nhiều trường hợp, hơi quá nhiệt cũng sẽ được sử dụng cho quá trình chưng cất bằng hơi nước trực tiếp.

Quá trình chưng cất bằng hơi nước trực tiếp rất đơn giản nhưng hiệu quả khi dùng để tinh chế các hợp chất hữu cơ có nhiệt độ sôi cao (ví dụ như để tinh chế tinh dầu cho mỹ phẩm, các axít béo có phân tử lượng lớn) và dùng để khử mùi, khử màu của các chất béo và của các loại dầu [Ellerbe, 1997].



Hình 4.19. Sơ đồ nguyên lý của quá trình chưng cất liên tục bằng hơi nước trực tiếp

Hình 4.20 biểu diễn sơ đồ nguyên lý của quá trình khử mùi của các este bằng chưng cất sử dụng hơi nước trực tiếp. Các tạp chất dễ bay hơi trong este thô có nồng độ điển hình nhỏ hơn 1%. Lượng hơi nước cần thiết để tách các tạp chất (khử mùi) từ este bằng khoảng 5 – 10% so với lượng hỗn hợp este đầu [Johannisbauer và Jeromin, 1992].



Hình 4.20. Sơ đồ nguyên lý của quá trình khử mùi este thô bằng quá trình chưng cất bằng hơi nước trực tiếp [Johannisbauer và Jeromin, 1992].

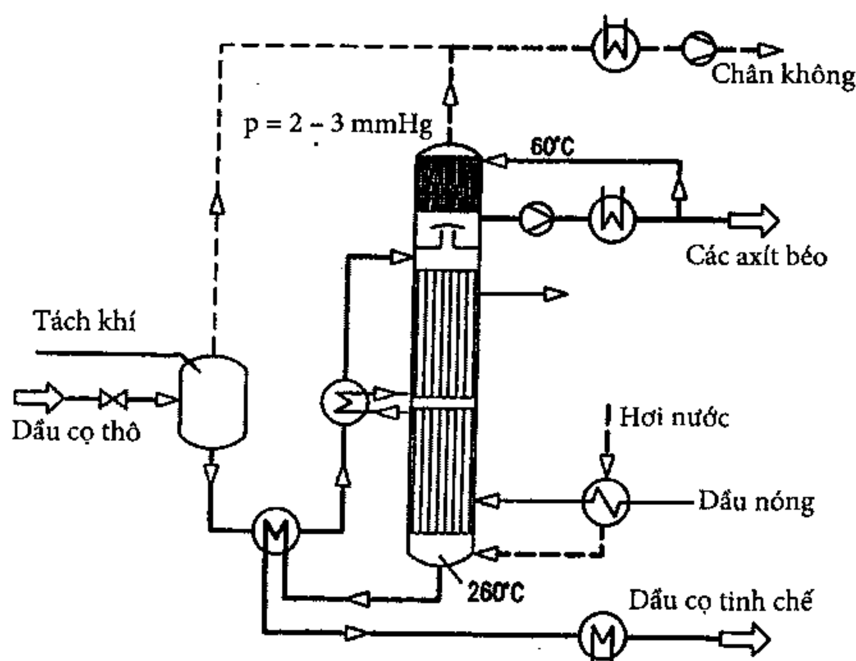
Một lĩnh vực ứng dụng quan trọng khác của phương pháp chưng cất bằng hơi nước trực tiếp là quá trình tinh chế dầu cọ [Dew và Probst, 1981]. Phiên bản rất hiện đại của quá trình khử mùi và khử axít dầu cọ được thể hiện trên hình 4.21 [Stage, 1988]. Các điều kiện làm việc điển hình của quá trình trên gồm: áp suất $P = 2 - 3$mmHg, nhiệt độ khoảng $t = 260^0$C. Hệ thống này được đốt nóng bằng dầu nóng. Thiết bị đun bay hơi đáy tháp là thiết bị trao đổi nhiệt kiểu chùm ống. Trong thiết bị này lỏng chảy thành màng mỏng trên thành ống theo hướng ngược chiều với dòng hơi ở bên trong ống. Thời gian lưu của sản phẩm ở trong thiết bị khống chế khoảng 10 phút nhằm tránh phân hủy nhiệt. Chuyển động ngược chiều của dòng lỏng và dòng hơi trong ống cho phép giảm lượng hơi nước tiêu tốn cho quá trình tách hiệu quả. Lượng hơi nước tiêu tốn điển hình cho quá trình bằng khoảng 1% lượng dầu thô đi vào thiết bị. Ngưng tụ dòng hơi đi ra từ đỉnh tháp tách được thực hiện bằng cách sử dụng chất làm lạnh là sản phẩm đỉnh đã được làm lạnh.

Quá trình tách bằng hơi nước trực tiếp cũng được sử dụng rộng rãi trong chưng cất dầu thô (xem phần 4.3.2). Phương pháp chưng cất bằng hơi nước trực tiếp so với quá trình chưng cất thông thường có những ưu điểm chính sau đây:

– Hạ được nhiệt độ làm việc (vì vậy về cơ bản sẽ tránh được phân hủy nhiệt của các hợp chất hữu cơ);

– Có thể sử dụng được hơi nước có áp suất thấp (hơi thải);

– Trong nhiều trường hợp có thể loại bỏ thiết bị đun bay hơi đáy tháp vì vậy hệ thống thiết bị sẽ đơn giản hơn. Tuy nhiên quá trình chưng cất bằng hơi nước trực tiếp lại tiêu tốn một lượng lớn hơi nước, phát sinh ra một lượng lớn nước thải bị ô nhiễm các chất hữu cơ và có nguy cơ tạo nhiều bọt và nhũ tương.



Hình 4.21. Sơ đồ nguyên lý của quá trình tinh chế dầu cọ [Stage, 1988]

4.3. TÁCH HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ KHÔNG TẠO ĐẲNG PHÍ

Để tách hoàn toàn một hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử thành các cấu tử tinh khiết cần phải tiến hành một số bước chưng cất. Như đã trình bày trong chương 3, một hỗn hợp ba cấu tử có thể tách trong một tháp thành hỗn hợp đỉnh và hỗn hợp đáy có nồng độ chỉ nằm trong một khoảng nhất định. Hình 3.20 biểu diễn giới hạn nồng độ của các hỗn hợp đỉnh và đáy trên đồ thị tam giác. Trong các trường hợp đặc biệt có thể tách được sản phẩm đỉnh tinh khiết (*a)* hoặc sản phẩm đáy tinh khiết (*c)*. Các hỗn hợp hai cấu tử tạo thành phải được tách tiếp theo trong tháp thứ hai.

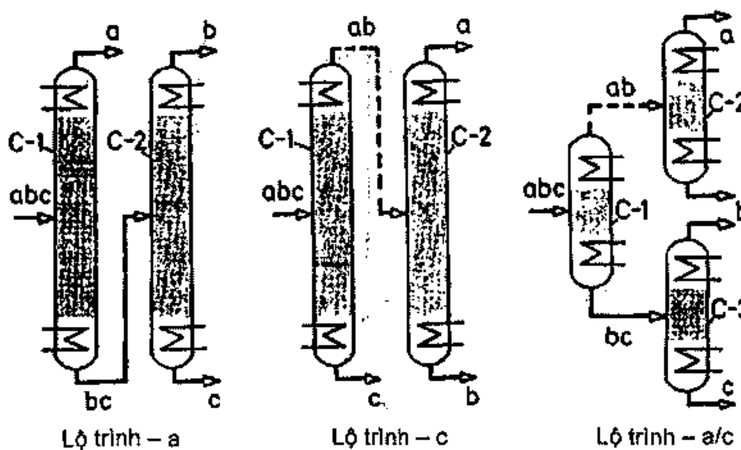
4.3.1. Lộ trình tách hỗn hợp nhiều cấu tử

Hình 4.22 thể hiện lộ trình nhiệt độ sôi thấp (lộ trình – *a*) và lộ trình nhiệt độ sôi cao (lộ trình – *c*) dùng để tách hỗn hợp ba cấu tử không có điểm đẳng phí.

Theo lộ trình – *a,* cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* được tách trước tiên (lộ trình nhiệt độ thấp). Sau đó hỗn hợp đáy *b* – *c* sẽ được đưa sang tách trong tháp thứ hai thành các cấu tử tinh khiết *b* và *c*.

Theo lộ trình – *c,* cấu tử *c* có nhiệt độ sôi cao sẽ được tách trước tiên (lộ trình nhiệt độ sôi cao). Sau đó hỗn hợp đỉnh gồm các cấu tử *a* và *b* được đưa ở dạng hơi sang tách trong tháp thứ hai.

Một lộ trình khác có thể dùng để tách hỗn hợp ba cấu tử đó là lộ trình có nhiệt độ sôi trung gian (lộ trình a/c). Theo lộ trình này thì sản phẩm đỉnh của tháp thứ nhất chỉ chứa cấu tử *a* và *b* mà không chứa cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c,* còn sản phẩm đáy của tháp này chỉ chứa cấu tử *b* và *c* mà không chứa cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* lộ (trình *a/c*). Để tách hai hỗn hợp hai cấu tử trên cần phải có thêm hai tháp. Khi đó cấu tử b sẽ được tách ra ở dạng sản phẩm đáy của một tháp và ở dạng hỗn hợp đỉnh tháp kia. Ở góc độ năng lượng, lộ trình tách *a/c* sẽ là lộ trình hiệu quả khi cần nồng độ của cấu tử *b* cao (cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian).



Hình 4.22. Các lộ trình tách hoàn toàn hỗn hợp ba cấu tử không có điểm đẳng phí

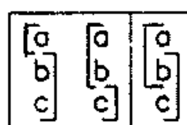
Để tánh hỗn hợp 4 cấu tử có thể có 22 lộ trình tách khác nhau (hình 4.23). Tương tự, để tánh hỗn hợp 5 cấu tử có thể tồn tại 719 lộ trình tách khả thi khác nhau.

Mỗi một lộ trình tách sẽ cần một lượng năng lượng tiêu tốn tương ứng. Lượng năng lượng này sẽ phụ thuộc trước tiên vào thành phần của hỗn hợp đầu và để tìm ra được lộ trình tách với năng lượng tiêu hao thấp nhất cần phải có những nghiên cứu chi tiết.

Trong thực tế, trình tự tách hỗn hợp nhiều cấu tử thường không chỉ do lượng năng lượng tiêu tốn quyết định mà còn phụ thuộc vào các điều kiện khác (Ví dụ do sự ổn định của các quá trình, do

mức độ ăn mòn của các chất, do nguy cơ cháy, nổ, do độ độc hại, do khả năng kết nối với các bộ phận bên trong của tháp...). Ở các trường hợp trên, nếu có thể thì cấu tử khó tách nhất sẽ được tách trước tiên. Như vậy, lượng năng lượng tiêu tốn cho quá trình tách chỉ là một trong những yếu tố quyết định việc chọn trình tự tách (lộ trình tách) của hỗn hợp nhiều cấu tử.

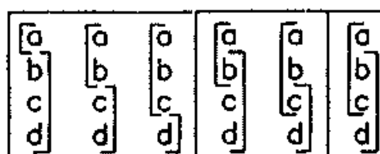
Hỗn hợp 3 cấu tử



1 + 1 + 1

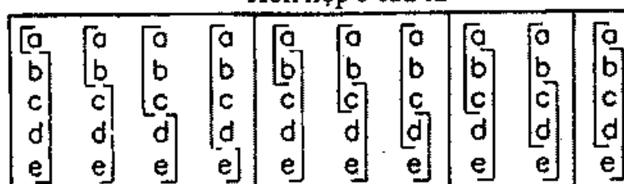
= 3 lộ trình

Hỗn hợp 4 cấu tử



3 + 1 + 3 + 3 + 3 + 3^2 = 22 lộ trình

Hỗn hợp 5 cấu tử

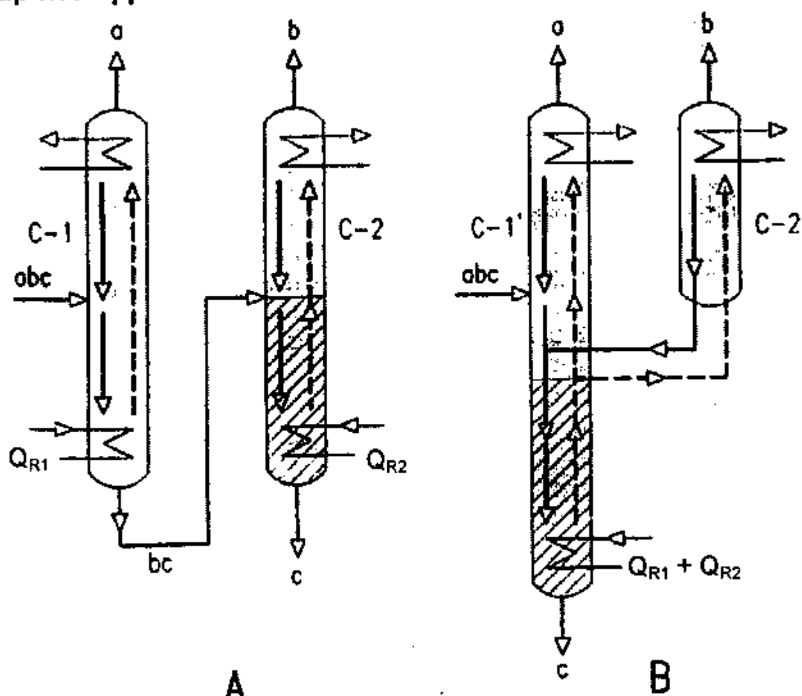


22 + 3 + 3 + 22 + 22 + 32 + 22 + 322 + 322 + 222

= 719 lộ trình

Hình 4.23. Xác định số lộ trình tách có thể của hỗn hợp ba, bốn và năm cấu tử. (Ngoặc vuông ký hiệu hai phân đoạn đầu của bước tách thứ nhất. Trong các phân đoạn này có thể có một vài cấu tử)

4.3.2. Tháp kết hợp



Hình 4.24. Sử dụng tháp kết hợp để tách hỗn hợp ba cấu tử

A – Lộ trình nhiệt độ sôi thấp thông thường

B – Sơ đồ kết hợp phần dưới của tháp C – 2 với tháp C–1.

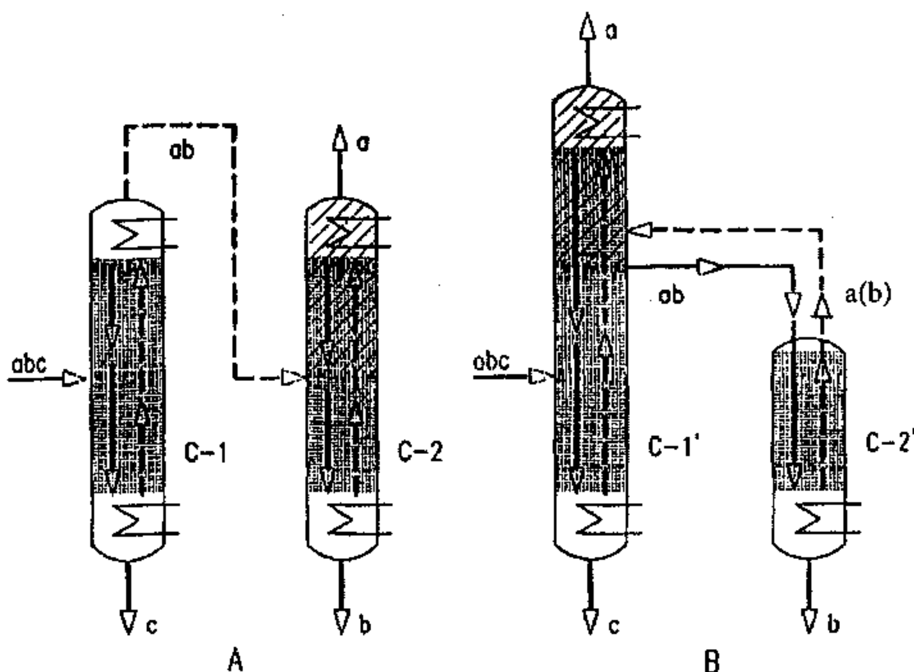
Phần còn lại của tháp C – 2 sẽ là tháp phụ chỉ có đoạn luyện C–2'.

Tách hỗn hợp nhiều cấu tử thường được tiến hành trong các tháp kết hợp. Các tháp này không làm thay đổi lộ trình tách mà đây chỉ là các thiết bị khác được thiết kế dùng để tách cấu tử có nhiệt độ sôi thấp hoặc nhiệt độ sôi cao và nhằm mục đích chính là đơn giản hóa hệ thống tách.

Trên hình 4.24 đoạn phía dưới của tháp C–2 được kết hợp với tháp C–1 trong lộ trình tách nhiệt độ sôi thấp (lộ trình tách cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a trước tiên). Vì vậy thiết bị đun bay hơi ở đáy tháp C–2 có thể được loại bỏ.

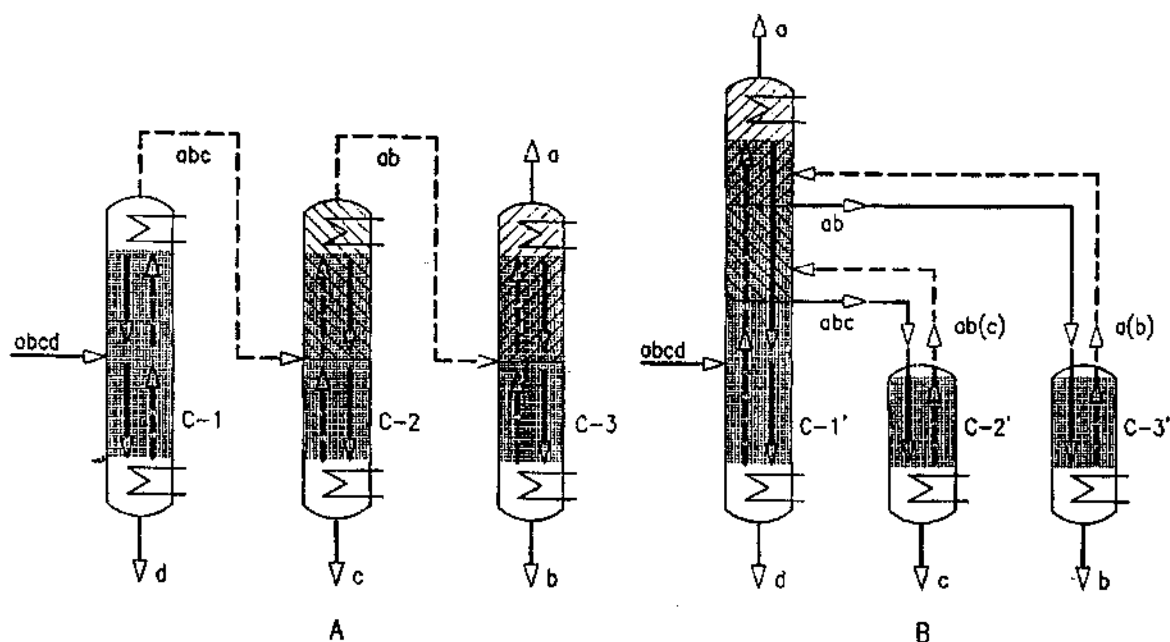
Lộ trình tách hỗn hợp như trên không đem lại hiệu quả tiết kiệm năng lượng. Ngược lại, do lượng nhiệt Q_{R2} phải được cấp tại nhiệt độ cao hơn nên sẽ bất lợi ở góc độ sử dụng exergy. Ngoài ra, tải trọng bên trong của tháp (phần gạch – gạch) sẽ tăng lên. Lộ trình tách này chỉ có lợi khi lượng cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian b tương đối nhỏ.

Hình 4.25 thể hiện sơ đồ sử dụng tháp kết hợp theo lộ trình nhiệt độ sôi cao để tách hỗn hợp ba cấu tử. Ở sơ đồ này đoạn luyện của tháp C–2 được kết hợp với tháp C–1 bằng cách loại bỏ thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp C–2. Lưu lượng dòng hơi và dòng lỏng ở đoạn trên của tháp kết hợp (phần gạch – gạch) sẽ tăng lên. Một phần dòng lỏng được lấy ra khỏi tháp C–1 để đưa vào phần còn lại của tháp C–2 (đoạn chưng của tháp C–2).



Hình 4.25. Sử dụng tháp kết hợp để tách hỗn hợp ba cấu tử

A – Lộ trình nhiệt độ sôi cao thông thường.
B – Sơ đồ kết hợp đoạn luyện của tháp C–2 với tháp C–1.
Phần còn lại của tháp C–2 sẽ là tháp phụ chỉ có đoạn chưng C–2'.



Hình 4.26. Sử dụng tháp kết hợp để tách hỗn hợp bốn cấu tử
A – Lộ trình tách nhiệt độ sôi cao thông thường.
B – Tháp kết hợp C–1' và các tháp phụ chỉ có đoạn chưng C–2' và C – 3'.

Hình 4.26 thể hiện sơ đồ sử dụng tháp kết hợp để tách hoàn toàn một hỗn hợp bốn cấu tử theo lộ trình nhiệt độ sôi cao. Trong từng tháp ở sơ đồ này, cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất ở các giai đoạn tách trong các tháp sẽ được tách ra ở hỗn hợp đáy (cụ thể: đầu tiên tách cấu tử d, sau đó đến cấu tử c rồi đến cấu tử b). Đoạn luyện của tháp C–2 được kết hợp với tháp C–1, còn đoạn luyện của tháp C–3 sẽ được kết hợp với tháp C–1' mới (tạo thành sau khi kết hợp tháp C–1 với đoạn luyện của tháp C–2). Lưu lượng dòng hơi và dòng lỏng trong tháp C–1' sẽ lớn nhất tại đoạn trên cùng của tháp. Do có lấy lỏng ra khỏi tháp và đưa các hỗn hợp vào tháp ở dạng hơi nên lưu lượng dòng lỏng và dòng hơi sẽ nhỏ nhất ở đoạn dưới cùng của tháp.

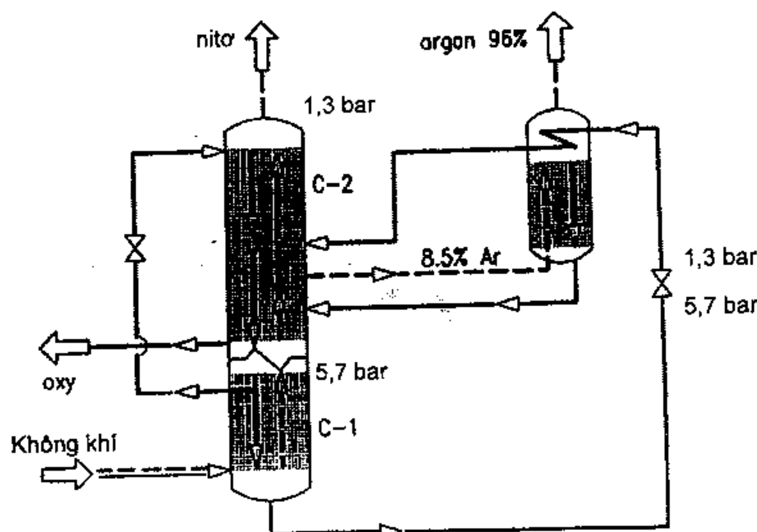
Ưu điểm của tháp kết hợp chính là khả năng loại bớt các thiết bị ngưng tụ (theo lộ trình nhiệt độ sôi cao) hoặc các thiết bị đun bay hơi đáy tháp (theo lộ trình nhiệt độ sôi thấp). Tuy nhiên lượng nhiệt tiêu tốn cho toàn bộ quá trình tách sẽ thay đổi không đáng kể.

4.3.2.1. Tách argon từ hỗn hợp không khí đã hóa lỏng

Quá trình tách argon ra khỏi hỗn hợp không khí là một ví dụ áp dụng tháp kết hợp trong quá trình chưng luyện công nghiệp.

Không khí chứa khoảng 1% mol argon. Argon là cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian trong hỗn hợp lỏng nitơ – argon – ôxy.

Tháp kết hợp (tháp kép) dùng để tách hỗn hợp nitơ – argon – ôxy gồm hai đoạn tháp làm việc ở hai áp suất khác nhau theo quá trình Linde (hai áp suất để tạo lạnh khi dãn do hiệu ứng Joule – Thomson). Trong đoạn tháp làm việc ở áp suất thấp (tháp C – 2) của tháp kép Linde ôxy được lấy ra ở dạng sản phẩm đáy, còn nitơ được lấy ra ở dạng sản phẩm đỉnh. Khi đó argon sẽ tập trung ở vùng giữa của tháp và thông thường đạt tới 8,5% mol trong pha hơi.



Hình 4.27. Sử dụng tháp kết hợp để tách Argon ra khỏi hỗn hợp không khí trong quá trình tách Linde theo lộ trình nhiệt độ sôi thấp

Hình 4.27 biểu diễn tháp kết hợp dùng để tách argon ra khỏi hỗn hợp với nitơ và ôxy. Ở đây dòng hơi chứa 8,5% mol argon được lấy ra khỏi tháp C–2 và đưa sang tháp C–3 (chỉ có đoạn luyện). Hỗn hợp đỉnh của tháp C–3 có nồng độ argon cao (khoảng 96% mol) còn hỗn hợp đáy của tháp này được đưa quay trở lại tháp C–2.

Để thực hiện ngưng tụ trên đỉnh tháp C–3 sẽ sử dụng chất làm lạnh là hỗn hợp lấy từ đáy của tháp C–1 làm việc ở áp suất cao và cho đi qua van tiết lưu để dãn tới áp suất 1,3 bar. Sau van tiết lưu nhiệt độ của lỏng sẽ giảm xuống tới nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của argon vì trong lỏng chứa nhiều nitơ có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của argon.

Để nhận argon có độ tinh khiết cao thì lượng ôxy còn lại trong argon kỹ thuật có thể được loại bỏ bằng phản ứng cháy với hyđrô trên xúc tác sau đó ngưng tụ lượng nước tạo thành [Baldus et al. 1983].

Khi sử dụng các tháp loại đệm cấu trúc có hiệu suất cao làm việc ở áp suất thấp (tháp C–3) thì sẽ có khả năng tách trực tiếp argon có độ tinh khiết cao ở dạng hỗn hợp đỉnh và như vậy tránh được công đoạn phải tinh chế argon kỹ thuật bằng phương pháp hóa học. Để nhận được argon tinh khiết, tháp C–3 phải có khoảng 180 bậc cân bằng (số bậc này do cân bằng pha lỏng hơi của argon – ôxy quyết định).

4.3.2.2. Chưng cất dầu thô

Bước đầu tiên của bất kỳ quá trình lọc (tinh chế) dầu mỏ sẽ là bước tách dầu thô thành các phân đoạn bằng phương pháp chưng cất. Các phân đoạn dầu này có thể được sử dụng như một sản phẩm, hoặc được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình tinh chế khác, hoặc dùng làm nguyên liệu cho các xưởng chế biến tiếp theo [Watkins,1979]. Vì vậy, chưng cất dầu thô là một trong những quá trình chưng cất quan trọng nhất trong công nghiệp.

Dầu thô chứa một loạt các loại hợp chất hyđrôcácbon khác nhau. Nhiệt độ sôi thường (tại $P = 1$ at) của các cấu tử trong dầu thô nằm trong khoảng từ (– 150°C) đến hơn 500°C. Khi lọc dầu, hỗn hợp dầu thô thường được tách thành đến 10 phân đoạn. Các phân đoạn không phải là các cấu tử tinh khiết mà là

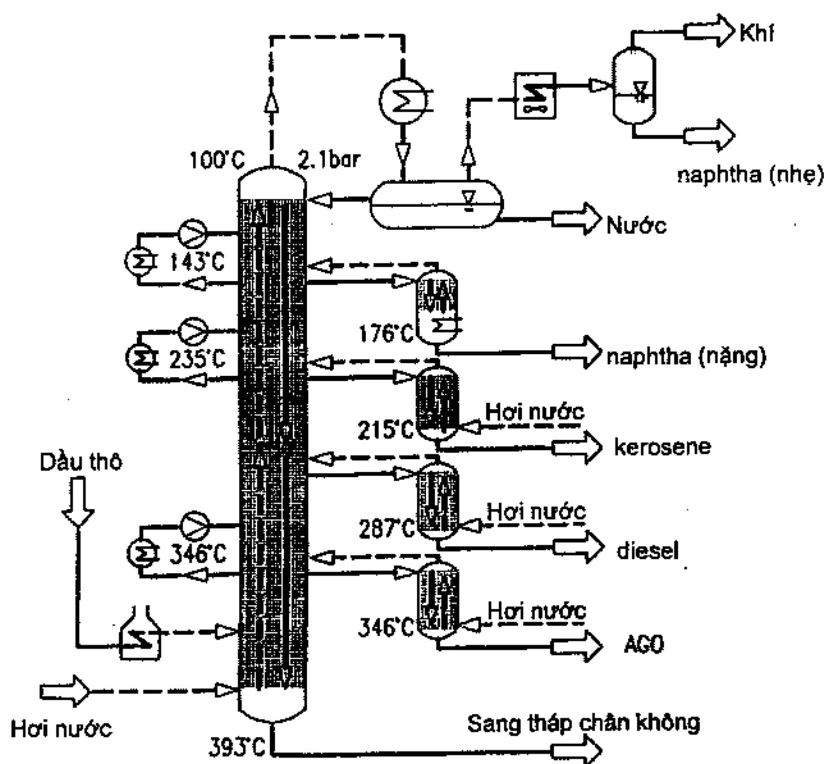
các hỗn hợp phức tạp của các cấu tử có nhiệt độ sôi gần nhau, hoặc nằm trong cùng một khoảng nhiệt độ nhất định.

Tách hỗn hợp dầu mỏ được thực hiện trong hai hệ thống tháp: Hệ thống tháp làm việc ở áp suất thường và hệ thống làm việc ở áp suất chân không.

Dầu thô trước tiên được đun nóng tới nhiệt độ tối đa cho phép (để tránh không bị phân hủy nhiệt), sau đó được đưa vào tháp chưng cất làm việc ở áp suất lớn hơn áp suất khí quyển một ít (tháp áp suất thường). Tháp này sẽ cho một số sản phẩm đỉnh và một số sản phẩm đáy. Sản phẩm đáy của tháp chính là phần lỏng còn lại không bay hơi được tại điều kiện làm việc của tháp áp suất thường. Hỗn hợp lỏng đáy này sau đó được đốt nóng đến nhiệt độ tối đa có thể (khoảng 420°C). Sau đó hỗn hợp này được đưa vào tháp chưng cất thứ hai làm việc ở áp suất chân không (áp suất tối đa trên đỉnh tháp này khoảng 0,013 bar). Tháp này được gọi là tháp chân không. Hệ thống tháp làm việc ở áp suất thường sẽ tách hỗn hợp theo lộ trình nhiệt độ sôi cao.

Hình 4.28 biểu diễn sơ đồ nguyên lý của tháp áp suất thường của xưởng tinh chế (lọc) dầu thô (theo lộ trình nhiệt độ sôi cao).

Hỗn hợp dầu thô được coi là hỗn hợp gồm sáu giả cấu tử (6 pseudo components) và được tách thành sáu phân đoạn theo lộ trình nhiệt độ sôi cao. Theo lộ trình này cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất của từng phân đoạn được tách trước tiên (hình 4.25 và 4.26). Các đoạn luyện của tất cả các tháp được kết hợp trong tháp chính, còn các đoạn chưng sẽ tạo thành các tháp phụ. Tháp chính thường gồm 35 đĩa thực tế, còn mỗi đoạn chưng của các tháp phụ thường có khoảng 4 đĩa thực tế.



Hình 4.28. Chưng cất dầu thô trong tháp kết hợp làm việc tại áp suất thường có sử dụng các tháp phụ chỉ gồm các đoạn chưng làm việc ở áp suất thường theo lộ trình nhiệt độ sôi cao

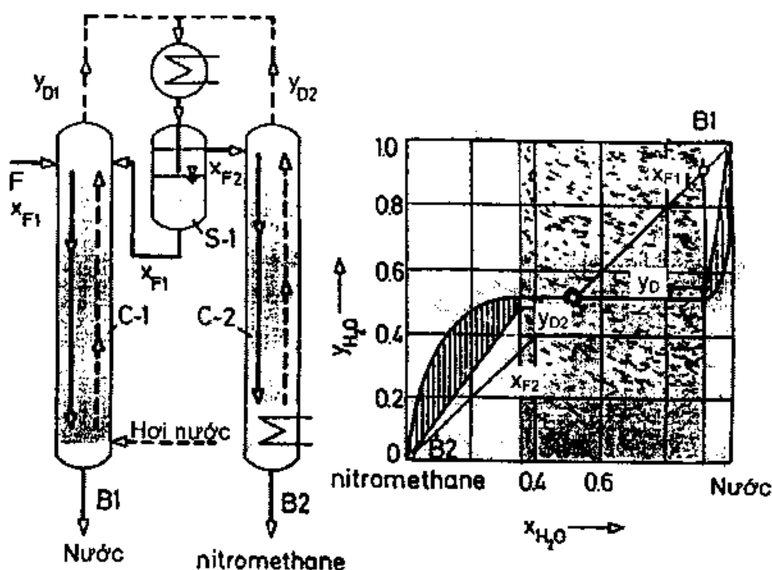
Các sản phẩm bao gồm naphata nhẹ, naphata nặng, kerosene, diesel, và hỗn hợp dầu khí tại áp suất khí quyển (Atmospheric gas – oil – AGO) và phần dầu thô còn lại ở đáy tháp (lượng dầu này chiếm khoảng 50 đến 60% lượng dầu lúc đầu đưa vào tháp). Lượng dầu đáy tháp sau đó được đưa sang tách tiếp trong hệ thống tháp chân không.

Hỗn hợp dầu thô sau khi đi qua lò nung sẽ tạo thành hỗn hợp lỏng – hơi và đưa vào tháp áp suất thường. Phần lỏng chứa chủ yếu các chất có nhiệt độ sôi cao và một phần các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp. Phần lỏng này sau đó được chưng cất trực tiếp bằng hơi nước quá nhiệt. Lượng nhiệt cần cấp cho các tháp phụ được tạo ra bằng cách hoặc dùng thiết bị đun bay hơi đáy tháp hoặc dùng hơi nước trực tiếp. Do trong đoạn luyện của tháp chính (tháp kết hợp) có lắp một số đoạn luyện nên lưu lượng dòng hơi sẽ tăng lên ở phần phía trên của tháp. Đây sẽ là điểm bất lợi vì khi đó đường kính của tháp sẽ tăng lên và tất cả lượng nhiệt sẽ được lấy đi ở trên đỉnh tháp tại nhiệt độ thấp nhất. Để khắc phục nhược điểm này cần lắp đặt một số bơm để lấy nhiệt ra khỏi tháp chính. Vì vậy một lượng lỏng sẽ được bơm lấy ra khỏi tháp và được hạ nhiệt độ bằng cách dùng lỏng này để đun nóng sơ bộ dầu thô sau đó sẽ được đưa quay trở lại tháp ở vị trí cao hơn 3 đĩa so với vị trí lấy lỏng.

4.4. TÁCH CÁC HỖN HỢP CÓ ĐIỂM ĐẲNG PHÍ NẰM TRONG VÙNG DỊ THỂ

4.4.1. Hỗn hợp hai cấu tử

Các điểm đẳng phí tạo thành rào cản cho quá trình tách bằng phương pháp chưng cất. Để tách các hỗn hợp đẳng phí cần phải kết hợp quá trình chưng cất với một (hoặc một vài) quá trình khác. Ví dụ điểm đẳng phí dị thể có thể vượt qua được bằng cách sử dụng thiết bị lắng phân lớp (decanter). Ví dụ trên hình 4.29, tách hỗn hợp hai cấu tử nitrômethane – nước cần phải có hai tháp C–1 và C–2 nhưng cả hai chất tinh khiết đều lấy ra ở dạng sản phẩm đáy. Ở đây nước có nhiệt sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của Nitrômethane.



Hình 4.29. Sơ đồ nguyên lý và đồ thị McCabe – Thiele của quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử Nước – Nitrômethane

Hỗn hợp Nước – Nitromethane tạo vùng không tan lẫn (vùng chấm – chấm) với điểm đẳng phí cực tiểu dị thể (trong vùng không tan lẫn). Tách hoàn toàn hỗn hợp có thể thực hiện được trong sơ đồ hai tháp C–1 và C–2 và thiết bị lắng phân lớp S–1. Vùng gạch – gạch trên đồ thị y – x là vùng dùng để xác định số đĩa lý thuyết N_{LT} hoặc số đơn vị chuyển khối n_{oy}.

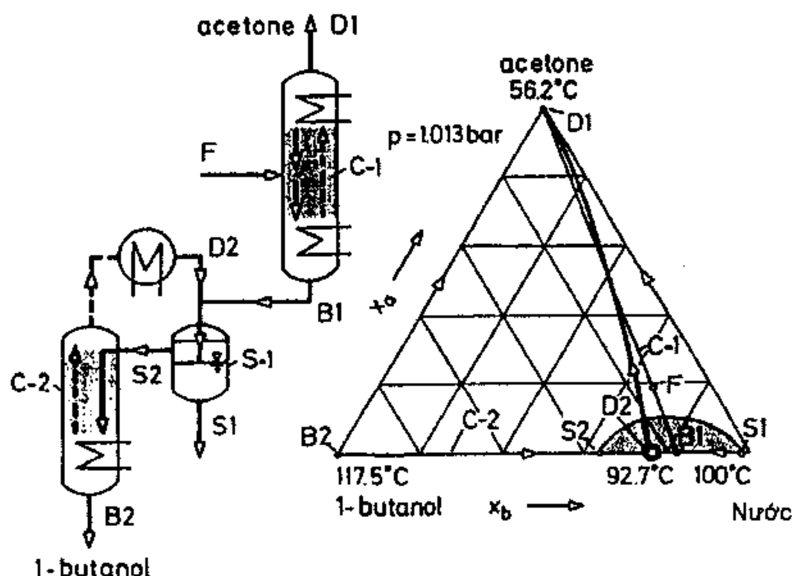
Thành phần pha hơi ở trên đỉnh của các tháp gần với thành phần đẳng phí vì vậy hai dòng hơi này có thể trộn với nhau và ngưng tụ trong cùng một thiết bị ngưng tụ. Lỏng sau ngưng tụ gồm hai pha lỏng được đưa vào thiết bị lắng – phân lớp S–1. Pha giàu cấu tử Nitromethane với nồng độ X_{F2} được đưa vào tháp C–2, còn pha giàu cấu tử nước với nồng độ X_{F1} được đưa vào tháp C–1. Do nước là sản phẩm đáy của tháp C–1 nên để cấp nhiệt cho tháp C–1 có thể dùng trực tiếp dòng hơi nước và không cần thiết bị đun bay hơi đáy tháp.

Quá trình trên có thể áp dụng cho nhiều hệ (heptane – nước, iso–butanol – nước, n–butanol – nước, ethylaxêtate – nước...). Theo Drew (1979), các chất hữu cơ nên lấy ra ở dạng hơi ở phía trên đáy tháp một vài đĩa vì trong hỗn hợp đầu có thể có lẫn các tạp chất hoặc các cấu tử có nhiệt độ sôi cao.

4.4.2. Hệ ba cấu tử

Trong các hệ ba cấu tử, có thể có một vài vùng chưng cất và các vùng này được phân chia bởi các đường biên giới chưng cất. Cũng tương tự như đối với hệ hai cấu tử, các đường biên giới chung cất này không thể vượt qua được chỉ bằng phương pháp chưng cất. Tuy nhiên, trong trường hợp nếu có sự phân pha thì đường biên giới chưng cất có thể vượt qua được bằng quá trình tách trong thiết bị lắng phân lớp.

Ví dụ, quá trình tách hỗn hợp ba cấu tử axêtôn – nước – 1–butanol được thể hiện trên hình 4.30 [Pucci và các công sự, 1986].



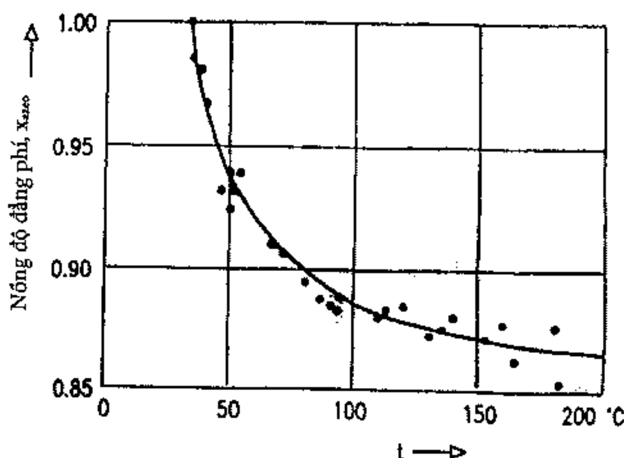
Hình 4.30. Sơ đồ nguyên lý và đồ thị tam giác của quá trình tách hỗn hợp ba cấu tử axêtôn – nước – 1–butanol (P = 1,013 bar)

Sự tồn tại của vùng hai pha lỏng cho phép tách hoàn toàn hỗn hợp bằng sơ đồ hai tháp C–1 và C–2 và một số thiết bị lắng phân lớp trung gian S–1 (Các hỗn hợp hai cấu tử D_2 và B_1 đều nằm trong vùng hai pha).

Hỗn hợp nước – 1–butanol tạo hỗn hợp đẳng phí dị thể. Đường biên giới chưng cất chạy từ điểm đẳng phí này tới đỉnh axêtôn có nhiệt độ sôi thấp. Hệ ba cấu tử trên được tách trong hệ thống hai tháp. Axêtôn được tạo ra ở trên đỉnh tháp thứ nhất (hỗn hợp D1). Hỗn hợp đáy của tháp C–1 (điểm B1) nằm trong vùng hai pha lỏng và vì vậy được tách thành hai hỗn hợp S1 giàu cấu tử nước và pha S2 giàu butanol trong thiết bị lắng phân lớp S–1. Vì điểm S2 nằm trong vùng chưng cất phía bên trái đường biên giới chưng cất nên butanol có thể tách ở dạng hỗn hợp đáy của tháp C–2 (hỗn hợp B2). Hỗn hợp đỉnh của tháp C–2 (hỗn hợp D2) có thành phần gần với thành phần của hỗn hợp đẳng phí dị thể nên cũng được đưa vào thiết bị S–1. Hỗn hợp S1 giàu cấu tử nước và có lẫn một phần tạp chất 1– butanol và vì vậy cần phải được xử lý trước khi thải ra ngoài.

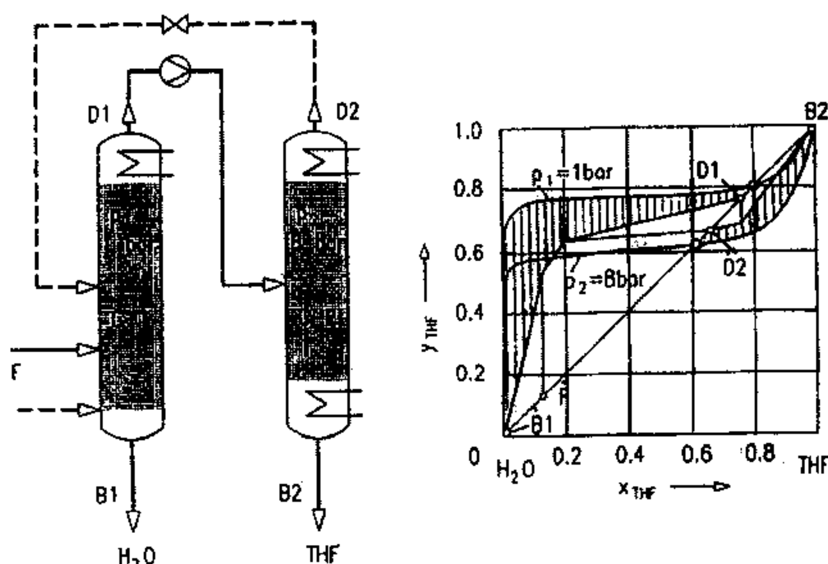
4.5. TÁCH HỖN HỢP ĐẲNG PHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THAY ĐỔI ÁP SUẤT CỦA HỆ

Vị trí của các điểm đẳng phí có thể dịch chuyển đáng kể khi áp suất của hệ thay đổi. Đặc biệt trong các hệ có hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi thấp thì nồng độ của hỗn hợp đẳng phí phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và nồng độ này sẽ thay đổi khi áp suất làm việc thay đổi. Một ví dụ quan trọng của hệ trên là hỗn hợp rượu etylic – nước [Gmehling và Kolbe,1988]. Điểm đẳng phí của hệ này có thể biến mất tại nhiệt độ thấp (áp suất thấp) (hình 4.31).



Hình 4.31. Sự phụ thuộc của nồng độ của hỗn hợp đẳng phí rượu êtylic – nước vào nhiệt độ

Hỗn hợp Tetrahydrofuran (THF) – nước là một ví dụ khác về sự phụ thuộc của nồng độ của hỗn hợp đẳng phí vào nhiệt độ. Trên hình 4.32, có thể nhận thấy hệ trên có một điểm đẳng phí cực tiểu và điểm này sẽ dịch chuyển về phía cấu tử có nhiệt độ sôi thấp (THF) khi áp suất của hệ giảm.



Hình 4.32. Sơ đồ nguyên lý và đồ thị McCabe – Thiele của quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử Tetrahydrofuran – nước trong hệ thống hai tháp làm việc tại các áp suất khác nhau

Điểm đẳng phí có thể vượt qua được bằng việc tách trước tiên cấu tử có nhiệt độ sôi cao (nước) tại áp suất P_1 = 1 bar trong tháp C–1. Nồng độ của hỗn hợp đỉnh D1 càng gần với nồng độ của hỗn hợp đẳng phí tại áp suất P_1 thì càng thuận lợi cho quá trình tách. Sau khi nâng áp suất đến P_2 = 8 bar (0,8 MPa), D1 được đưa vào tháp C–2. Tháp C–2 làm việc ở áp suất P_2 = 8 bar và tại áp suất P_2 hỗn hợp đẳng phí có nồng độ của Tetrahydrofuran thấp hơn so với nồng độ đẳng phí tại áp suất P_1 vì vậy điểm D1 đã nằm trong vùng chưng cất bên phải và có thể tách cấu tử THF ở dạng hỗn hợp đáy B2. Hỗn hợp đỉnh D_2 của tháp C–2 nên lấy ra ở dạng hơi và sau khi giảm áp đến P1 được đưa quay trở lại tháp C–1. Do tháp C–1 có hai dòng vào (dòng F ở dạng lỏng và dòng D2 ở dạng hơi) nên đường làm việc của tháp có hai điểm gãy. Nhiệt độ của hỗn hợp đỉnh của tháp C–2 cao hơn nhiệt độ sôi ở đáy của tháp C–1, nên cần phải kết nối gián tiếp (kết nối nhiệt) các tháp nhằm giảm lượng nhiệt tiêu tốn cho quá trình tách.

Quá trình trên có thể áp dụng để tách nhiều hệ. Một số hệ có thể tách bằng quá trình trên xem trong bảng 4.5 (trong bảng dẫn một số các giá trị áp suất P_1 và P_2 điển hình).

Bảng 4.5. Ví dụ một số hệ có thể tách được bằng phương pháp thay đổi áp suất làm việc trong các tháp

Hệ	P_1	P_2	*Tài liệu*
Mêthylethylketone – nước	1 bar	7 bar	[Schweitzer 1979]
Methanol – Axêtôn	1 bar	0,25 bar	[Schweitzer 1979]
Methanol – Mêthylethylketone	1 bar	7,6 bar	[Schweitzer 1979]
Tetrahydrofuran – nước	1 bar	7,6 bar	[Schweitzer 1979]
Ethanol – nước			
Nước – 2–butanone			
Nước – iso butanol			
Ethanol–2–pentanone			
Methanol–2–butanone			

4.6. TÁCH HỖN HỢP ĐẲNG PHÍ BẰNG TÁC NHÂN TÁCH (DUNG MÔI)

Hỗn hợp đẳng phí có thể tách được thành các cấu tử tinh khiết bằng phương pháp sử dụng chất phụ trợ – tác nhân tách [Hoffmann 1964, Tassios 1972]. Tác nhân tách được chọn phải cho phép dễ dàng tách được các cấu tử của hỗn hợp và sau đó có thể hoàn nguyên để tái sử dụng tác nhân này.

Các nguyên tắc tách hỗn hợp đẳng phí bằng tác nhân tách sẽ được thể hiện trên các ví dụ tách hỗn hợp đẳng phí hai cấu tử ở phần dưới đây. Khi thêm tác nhân tách, hệ ba cấu tử sẽ được hình thành, vì vậy bản chất của quá trình này sẽ dễ dàng được thể hiện khi sử dụng các quy tắc chưng cất ba cấu tử (chương 3).

Khi tách hỗn hợp ba cấu tử có điểm đẳng phí bằng tác nhân tách thường tồn tại hai quan điểm sau đây. Theo quan điểm thứ nhất, tác nhân tách phải chọn sao cho trong hệ ba cấu tử không có đường biên giới chưng cất. Theo quan điểm thứ hai, tác nhân tách phải được chọn sao cho các cấu tử *a* và *b* của hỗn hợp đầu phải cùng là điểm xuất phát hoặc cùng là điểm kết thúc của các đường chưng cất. Ở trường hợp này, điểm đẳng phí sẽ là điểm xuất phát hoặc là điểm kết thúc của đường biên giới chưng cất.

4.6.1. Các quá trình tách diễn ra chỉ trong một vùng chưng cất của hệ ba cấu tử

4.6.1.1. Tiêu chuẩn chọn tác nhân tách (dung môi)

Các quá trình trong các hệ không có đường biên giới chưng cất đã được [Doherty và Caldarola, 1986] nghiên cứu kỹ lưỡng. Tác nhân được chọn sao cho cấu tử *a* và *b* phải ở trong cùng một vùng chưng cất. Hỗn hợp đẳng phí *a* – *b* phải là điểm xuất phát hoặc là điểm kết thúc của các đường chưng cất. Bảng 4.6 dẫn các tiêu chuẩn chọn tác nhân tách xuất phát từ các yêu cầu trên. Đây là những yêu cầu tối thiểu cho việc chọn tác nhân tách. Trong hệ cũng có thể tồn tại các điểm đẳng phí khác.

Bảng 4.6. Tiêu chuẩn chọn tác nhân tách cho các hệ không có đường biên giới chưng cất

Tác nhân tách cho hệ có điểm đẳng phí cực tiểu phải có:
– Nhiệt độ sôi trung gian
– Nhiệt độ sôi thấp và phải tạo điểm đẳng phí cực đại có nhiệt độ sôi trung gian với cấu tử *a*.
Tác nhân tách cho hệ có điểm đẳng phí cực đại phải có:
– Nhiệt độ sôi trung gian
– Nhiệt độ sôi cao và phải tạo điểm đẳng phí cực tiểu có nhiệt độ sôi trung gian với cấu tử *b*.

4.6.1.2. Các quá trình tách

A – Tác nhân tách e có nhiệt độ sôi trung gian

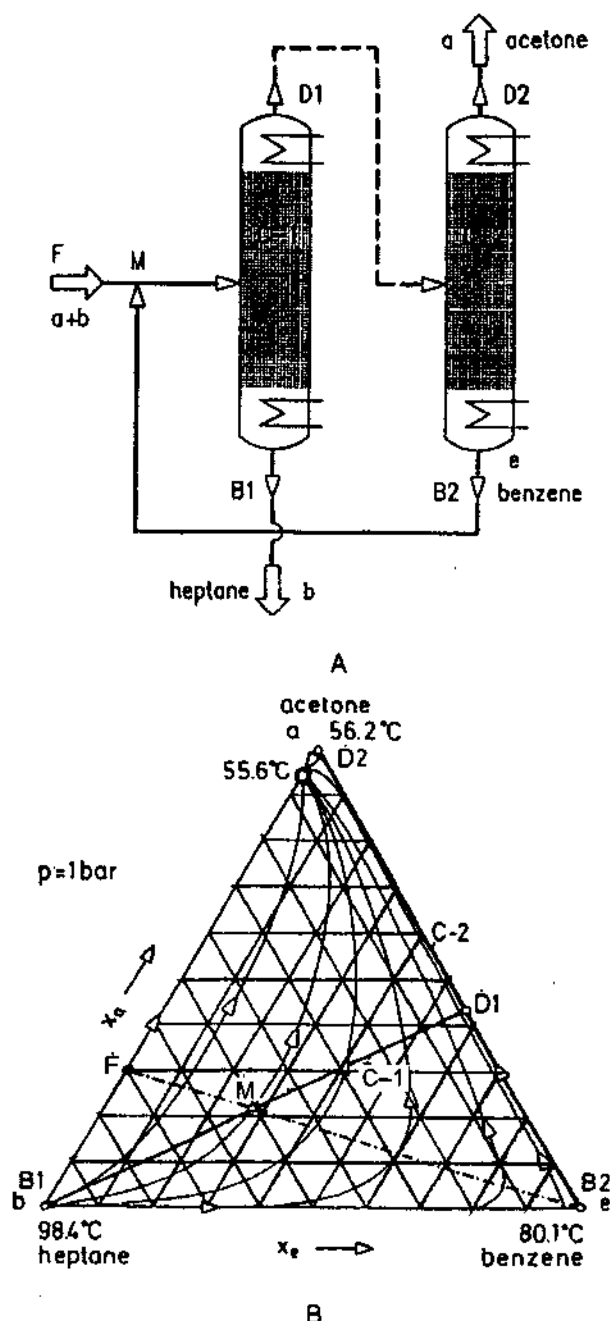
Phương án a

Hình 4.33 biểu diễn sơ đồ nguyên lý và đồ thị tam giác cho quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử có điểm đẳng phí *a* – *b* cực tiểu (hoặc cực đại) bằng tác nhân tách e có nhiệt độ sôi trung gian.

Trong hệ trên, tất cả các đường chưng cất đều bắt đầu từ cấu tử *b* có nhiệt độ sôi cao và kết thúc tại điểm đẳng phí cực tiểu với nhiệt độ sôi thấp nhất (56,6°C).

Hỗn hợp đầu *F* được trộn với tác nhân tách (B_2) để tạo thành hỗn hợp *M* đi vào tháp C–1. Tháp C–1 sẽ tách hỗn hợp *M* thành cấu tử *b* trong hỗn hợp đáy B_1. Hỗn hợp đỉnh D1 ở dạng hơi được đưa

sang tháp C–2 và tại tháp này cấu tử có nhiệt sôi thấp *a* được tách ra trong hỗn hợp đỉnh D2 và tác nhân *e* được tách ra ở dạng hỗn hợp đáy B2. Tác nhân tách được tuần hoàn trở lại tháp C–1. Trình tự tách ở đây tương tự quá trình tách hỗn hợp không có đẳng phí ba cấu tử (đã xét ở trên).



Hình 4.33. Tách hỗn hợp đẳng phí Axêtôn – Heptan bằng tác nhân tách Benzen có nhiệt độ sôi trung gian (80,1°C). Hệ không có đường biên giới chưng cất

A – Sơ đồ nguyên lý; B – Đồ thị tam giác [Doherty và Caldavola, 1986].

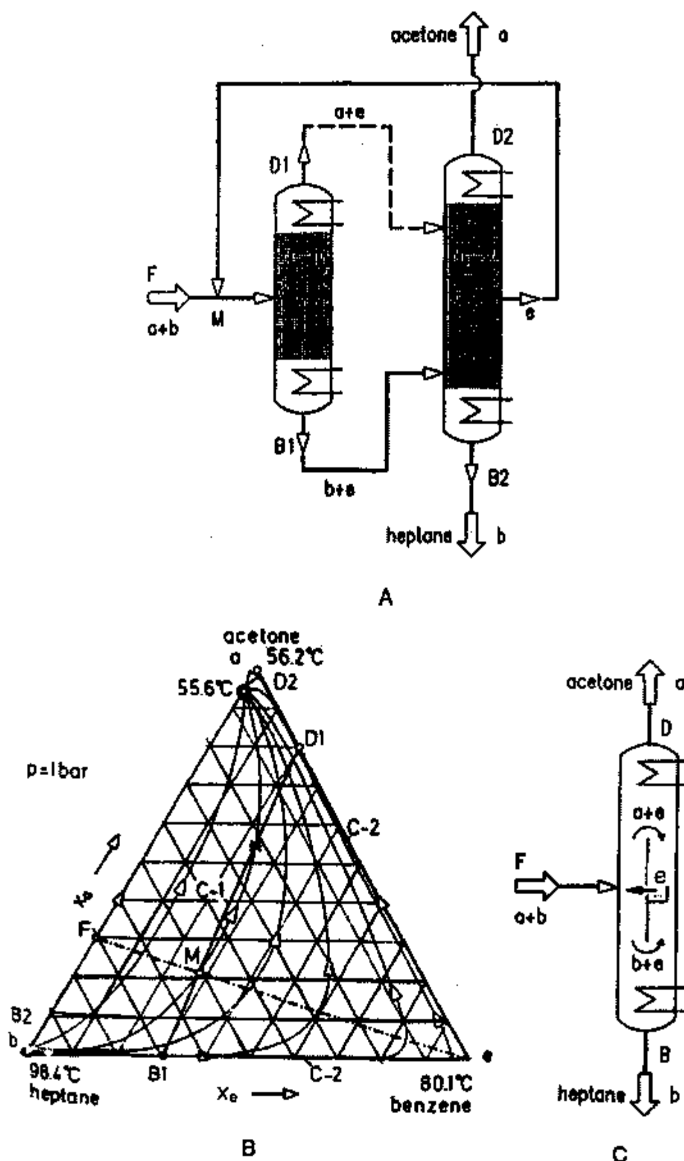
Phương án b

Cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a cũng có thể được tách trước tiên trong tháp C–1. Theo quá trình này, hỗn hợp đáy của tháp C–1 sẽ gồm cấu tử *b* và tác nhân tách *e* và được đưa sang tháp C–2. Tháp

C–2 sẽ tách tác nhân e ở dạng hỗn hợp đỉnh D2 và cấu tử b tinh khiết ở dạng hỗn hợp đáy B2. Tuy nhiên, phương án tách này trong đại đa số trường hợp không có lợi bằng phương án tách ở trên (phương án a).

Phương án a/c

Hỗn hợp trên cũng có thể được tách theo phương án thứ ba (hình 4.34). Hỗn hợp đầu *F* và tác nhân tách *e* cùng được đưa vào đĩa tiếp liệu của tháp C–1. Hỗn hợp đỉnh của tháp này (D1) không chứa cấu tử có nhiệt độ sôi cao *b*, còn hỗn hợp đáy (B1) không chứa cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a*. Cả hai hỗn hợp này được đưa riêng biệt vào tháp C–2. Hỗn hợp đỉnh của tháp C–2 chỉ chứa cấu tử a tinh khiết, còn hỗn hợp đáy chỉ chứa cấu tử b tinh khiết. Tác nhân e được lấy ra ở giữa tháp và cho quay về tháp C–1. Trong đại đa số các trường hợp phương án tách này có lợi nhất vì năng lượng cần cấp cho quá trình là thấp nhất.



Hình 4.34. Tách hỗn hợp đẳng phí Axêtôn – Heptan bằng tác nhân tách Benzen

A – Sơ đồ nguyên lý; B – Đồ thị tam giác; C – Tháp có vách ngăn bên trong (tháp Petlyuk)

Đây là một phương án khác của quá trình tách được thể hiện trên hình 4.33 và cho hiệu quả kinh tế cao hơn.

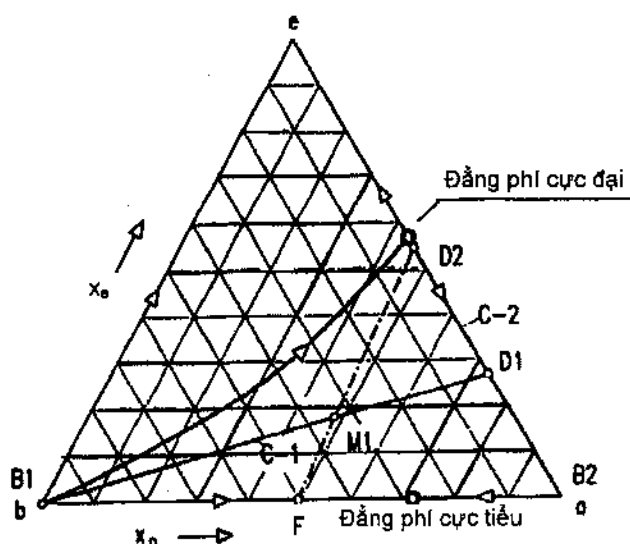
Phương án d

Một phương án rất hay để thực hiện quá trình tách trên là phương án chỉ sử dụng một tháp có vách ngăn ở đoạn giữa của tháp (hình 4.34 C). Trong tháp này, hỗn hợp đầu *ab* được đưa vào phía bên trái của vách ngăn còn tác nhân tách được thu hồi ở phía bên phải của vách ngăn và sau đó được tuần hoàn nội bộ về hỗn hợp đầu. Sự hoạt động của tháp có vách ngăn sẽ được giải thích chi tiết trong phần 6.3.1 trên hình 6.10.

Những thay đổi về kết cấu như trên của tháp cho phép tách hoàn toàn hỗn hợp đẳng phí chỉ trong một tháp. Tác nhân tách vẫn ở lại trong tháp trong quá trình tách và thiết lập chế độ tách không có bất kỳ tác động nào từ bên ngoài.

B – Tác nhân tách e có nhiệt độ sôi thấp nhất

Hình 4.35 thể hiện quá trình tách hỗn hợp *a – b* có điểm đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân *e* có nhiệt độ sôi thấp và tạo hỗn hợp đẳng phí cực đại có nhiệt độ sôi trung gian với cấu tử *a*. Quá trình này tương tự với quá trình trên hình 4.33 và hỗn hợp đẳng phí *e – a* đóng vai trò như một tác nhân tách có nhiệt độ sôi trung gian.



Hình 4.35. Đồ thị tam giác của quá trình tách hỗn hợp đẳng phí bằng tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp và tác nhân này tạo với cấu tử a hỗn hợp đẳng phí cực đại có nhiệt độ sôi trung gian.
Sơ đồ nguyên lý của quá trình tương tự như trên hình 4.33a.

Quá trình tách hỗn hợp đẳng phí không có đường biên giới chưng cất bao gồm hai tháp chưng cất và một vòng tuần hoàn. Vấn đề của các quá trình này nằm ở chỗ phải tìm được tác nhân tách thích hợp. Như đã biết, xác suất tạo hỗn hợp đẳng phí sẽ tăng lên khi sự khác nhau về nhiệt độ sôi giữa hai cấu tử *a* và *b* giảm xuống. Hệ quả là hầu hết các hỗn hợp đẳng phí tách bằng phương pháp chưng cất đều là các chất có nhiệt độ sôi gần nhau. Vì vậy, trong nhiều trường hợp rất khó tìm hoặc hầu như không thể tìm được chất có nhiệt độ sôi trung gian giữa *a* và *b* mà không tạo thành đẳng phí mới. Thậm chí ngay cả khi đã tìm được một chất như trên thì quá trình tách có thể sẽ không kinh tế vì khác nhau về nhiệt độ sôi của các cấu tử trong hệ sẽ bé, và như vậy toàn bộ quá trình sẽ diễn ra trong khoảng hẹp của nhiệt độ sôi của các cấu tử *a* và *b*. Hệ Axêtôn – Benzene – Heptan thể hiện trên hình 5.33 là một trong số ít các ví dụ trong đó quá trình tách đạt được hiệu quả kinh tế. Như vậy tách hỗn hợp đẳng phí trong một vùng chưng cất sẽ gặp nhiều khó khăn trong việc chọn tác nhân tách *e*.

4.6.2. Các quá trình tách trong hai vùng chưng cất

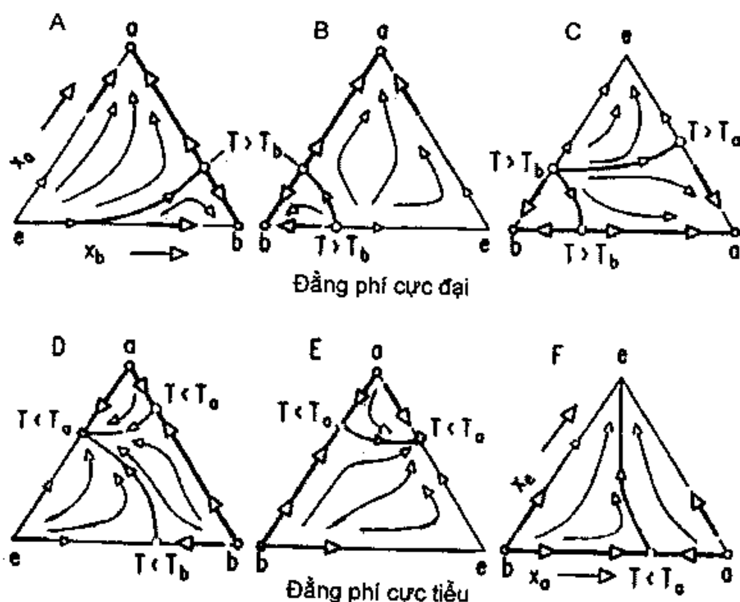
4.6.2.1. Tiêu chuẩn chọn tác nhân tách (dung môi)

Nhóm các quá trình này đã được [Stichlmair, 1988; Stichlmair và HerguiJuela, 1992] nghiên cứu. Gần đây [Widago và Seider, 1996] đã công bố một bản tổng quan khá tốt về nhóm các quá trình này.

Tác nhân tách phải được chọn sao cho cả hai cấu tử *a* và *b* cần tách của hỗn hợp đẳng phí phải là điểm xuất phát hoặc điểm kết thúc của các đường chưng cất. Các hệ này bao giờ cũng có đường biên giới chưng cất. Tác nhân tách phải cho phép thu hồi sản phẩm *a* và *b* trên đỉnh hoặc ở dưới đáy của tháp chưng cất. Việc này chỉ có thể thực hiện được nếu các đường chưng cất trên đồ thị tam giác hoặc là bắt đầu hoặc là kết thúc tại *a* và *b*. Hình 4.36 đã chỉ ra các yêu cầu định tính tối thiểu của tác nhân tách cần phải được thỏa mãn.

Trong trường hợp hỗn hợp đẳng phí cực đại hai cấu tử (hình 4.36 A đến 4.36 C), cấu tử *a* và *b* trong hỗn hợp đầu là các chất có nhiệt độ sôi thấp và vì vậy các đường chưng cất sẽ kết thúc tại đỉnh *a* và đỉnh *b*. Tác nhân tách được dùng phải đảm bảo để các đường chưng cất của hai hỗn hợp *a* – *e* và *b* – *e* cũng phải kết thúc tại *a* và *b*.

Điều kiện này sẽ được thỏa mãn nếu tác nhân tách *e* có nhiệt độ sôi cao nhất (hình 4.36A).



Hình 4.36. Các yêu cầu tối thiểu để chọn tác nhân tách e cho các quá trình có đường biên giới chưng cất. Tách hỗn hợp đẳng phí thành các cấu tử a và b tinh khiết chỉ có thể thực hiện được khi các đường chưng cất có điểm xuất phát hoặc điểm kết thúc tại a và b.

Khi tác nhân tách là cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian thì cấu tử *a* có thể tách được ở dạng tinh khiết, còn cấu tử *b* chỉ có thể tách được nếu hai cấu tử *b* và *e* tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực đại (hình 4.36B).

Với tác nhân tách là cấu tử có nhiệt độ sôi thấp (hình 4.36C) thì trong cả hai hỗn hợp *b* – *e* và *a* – *e* nhất thiết phải tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực đại thì mới tách được hai cấu tử *a* và *b* ở dạng tinh khiết.

Các sản phẩm *a* và *b* sẽ được tách ở trên đỉnh tháp chưng cất nếu các đỉnh *a* và *b* là các điểm kết thúc của các đường chưng cất và điều này có nghĩa là các điểm *a* và *b* phải là các điểm lõm trên bề mặt nhiệt độ sôi.

Trong trường hợp hệ có điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử (hình 4.36 *D* ÷ 4.36 *F*) để tách được hỗn hợp thành cấu tử *a* và *b* tinh khiết thì *a* và *b* phải là các cấu tử có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ đẳng phí và các đường chưng cất sẽ bắt đầu từ *a* và *b*. Yêu cầu trên cũng đúng cho trường hợp đẳng phí cực tiểu ba cấu tử. Điều kiện trên sẽ luôn được thỏa mãn khi tác nhân tách *e* là chất có nhiệt độ sôi thấp (hình 4.36F). Nếu tác nhân tách *e* là cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian thì cấu tử b có thể tách được ở dạng tinh khiết. Tuy nhiên cấu tử a tinh khiết sẽ chỉ có thể tách được nếu trong hỗn hợp *a* – *e* tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực tiểu (hình 4.36E).

Nếu tác nhân *e* là cấu tử có nhiệt độ sôi cao (hình 4.36D) thì *a* và *b* tinh khiết có thể thu được nếu tác nhân tách *e* tạo với cả *a* và *b* các hỗn hợp đẳng phí cực tiểu, và *a* và *b* sẽ nhận được ở dạng sản phẩm đáy vì các điểm *a* và *b* sẽ là các điểm xuất phát của các đường chưng cất.

Như vậy, hỗn hợp hai cấu tử với điểm đẳng phí cực đại nói chung chỉ có thể tách được thành hai cấu tử nếu tác nhân tách có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí, hoặc nó tạo thành các hỗn hợp đẳng phí cực đại có nhiệt độ sôi cao.

Ngược lại, để tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu cần phải chọn tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp, hoặc nó phải tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực tiểu có nhiệt độ sôi thấp. Nói cách khác, để tách được hỗn hợp đẳng phí thành các cấu tử tinh khiết phải chọn tác nhân tách sao cho trong hệ chỉ có hoặc cùng một loại đẳng phí cực tiểu, hoặc cùng một loại đẳng phí cực đại.

Những yêu cầu tối thiểu đối với tác nhân tách xem bảng 4.7. Như sau này sẽ chỉ ra bằng các ví dụ cụ thể, các điểm đẳng phí bổ sung và kể cả trong trường hợp tạo điểm đẳng phí ba cấu tử thì chúng phải cùng một loại hoặc đẳng phí cực tiểu, hoặc đẳng phí cực đại. Như vậy, chọn tác nhân tách cho quá trình tách trong hai vùng chưng cất dễ dàng hơn nhiều so với quá trình tách hỗn hợp đẳng phí trong một vùng chưng cất.

4.6.2.2. Quá trình tách tổng quát hỗn hợp đẳng phí trong hai vùng chưng cất

Hình 4.37 thể hiện quá trình tổng quát dùng để tách triệt để hỗn hợp đẳng phí cực tiểu của hai cấu tử *a* – *b*.

Bảng 4.7 Chỉ tiêu chọn tác nhân tách cho quá trình trong các hệ có đường biên giới chưng cất

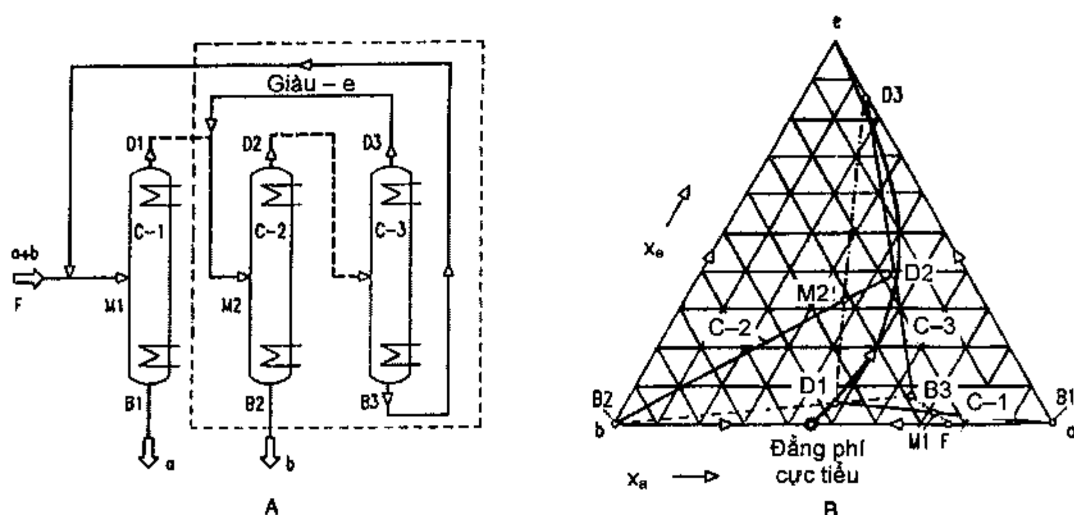
Tác nhân tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu phải có:

- Nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí.
- Nhiệt độ sôi trung gian và tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực tiểu mới với cấu tử có nhiệt độ sôi thấp (a)
- Nhiệt độ sôi cao, và tạo các hỗn hợp đẳng phí cực tiểu mới với cả hai cấu tử a và b, và ít nhất một trong hai hỗn hợp đẳng phí mới phải có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí đầu.

Tác nhân tách hỗn hợp đẳng phí cực đại phải có:

- Nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí cực đại.
- Nhiệt độ sôi trung gian, và tạo hỗn hợp đẳng phí cực đại mới với cấu tử có nhiệt độ sôi cao (b).
- Nhiệt độ sôi thấp, và tạo các hỗn hợp đẳng phí cực đại mới với cả hai cấu tử a và b và ít nhất một trong hai hỗn hợp đẳng phí mới phải có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí đầu.

Theo bảng 4.7 có thể chọn cấu tử dùng để tách (tác nhân tách) có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí *a* – *b*. Trong hệ này, các đường chưng cất sẽ xuất phát từ các đỉnh (cấu tử tinh khiết) *a* và *b*, và các cấu tử này có thể tách ra ở dạng các sản phẩm đáy ở các bước chưng cất khác nhau.



Hình 4.37. Quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử có điểm đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp e. Hỗn hợp đầu F (a + b) giàu cấu tử a.

A – Sơ đồ nguyên lý; B – Đồ thị tam giác (lộ trình nhiệt độ sôi cao)

Đồ thị tam giác được đường biên giới chưng cất chia làm hai vùng chưng cất. Ở đây, đường biên giới chưng cất chạy từ điểm đẳng phí cực tiểu đến cấu tử tác nhân tách *e*.

Trước tiên, giả thiết hỗn hợp đầu *F* có điểm biểu diễn nằm trong vùng chưng cất để cấu tử a có thể tách được ở dạng hỗn hợp đáy trong tháp C–1. Hỗn hợp đỉnh D_1 sẽ có nồng độ gần với nồng độ của hỗn hợp đẳng phí.

Tiếp theo trộn hỗn hợp đỉnh D_1 với tác nhân tách (trộn với hỗn hợp D_3 giầu cấu tử e) sẽ được hỗn hợp M_2 nằm ở phía bên kia đường biên giới chưng cất. Ở vùng chưng cất này cấu tử cấu tử *b* có thể tách được ở dạng hỗn hợp đáy B_2 của tháp C–2. Hỗn hợp đỉnh D_2 sẽ nằm ở vùng lõm và ngay sát đường biên giới chưng cất.

Giả thiết đường biên giới chưng cất là đường cong và hỗn hợp D_2 nằm ở phía lõm của đường này. Khi đó hỗn hợp D_2 có thể tách trong tháp C–3 thành hỗn hợp đỉnh D_3 và hỗn hợp đáy B_3 và cả hai hỗn hợp này có thành phần đều nằm về phía bên kia của đường biên giới chưng cất (xem hình 3.23).

Hỗn hợp đỉnh D_3 được đưa quay trở lại để dùng làm tác nhân tách, còn hỗn hợp đáy B_3 được đưa quay về tháp C–1. Tùy thuộc vào thành phần, hỗn hợp đáy B_3 có thể đưa quay về tháp C–1 ở dạng dòng độc lập hoặc trộn với hỗn hợp đầu *F*.

Như vậy, quá trình tổng quát dùng để tách hỗn hợp đẳng phí sẽ gồm ba bước tách và hai dòng tuần hoàn. Quá trình sẽ gồm hai bước tách ở vùng lồi và một bước tách ở vùng lõm của đường biên giới chưng cất.

Cân bằng vật chất của cụm hai tháp C–2 và C–3 cho thấy điểm biểu diễn của hỗn hợp D_1 (cấu tử b tinh khiết) và của hai hỗn hợp đáy B_2 và B_3 phải nằm trên cùng một đường thẳng vì:

$$D_1 = B_2 + B_3 \quad (4.1a)$$

Hiệu quả của quá trình tách trên sẽ càng cao khi lượng tác nhân tách (hỗn hợp đỉnh D_3) cho quay về tháp C–2 sẽ càng nhỏ. Các nghiên cứu chi tiết cho thấy lượng hỗn hợp đỉnh D_2 càng nhỏ sẽ càng tốt vì cả hai hỗn hợp của tháp C–3 (D_3 và B_3) đều được tuần hoàn trở lại (nếu D_2 càng nhỏ thì tiêu hao năng lượng trong tháp C–3 sẽ càng nhỏ). Lượng D_2 sẽ do việc tách hỗn hợp M_2 thành các hỗn hợp D_2 và B_2 quyết định. Do hỗn hợp đáy B_2 chứa hầu như toàn bộ lượng cấu tử *b* có trong hỗn hợp đầu *F* nên:

$$B_2 \cong F.X_{Fb} \quad (4.1b)$$

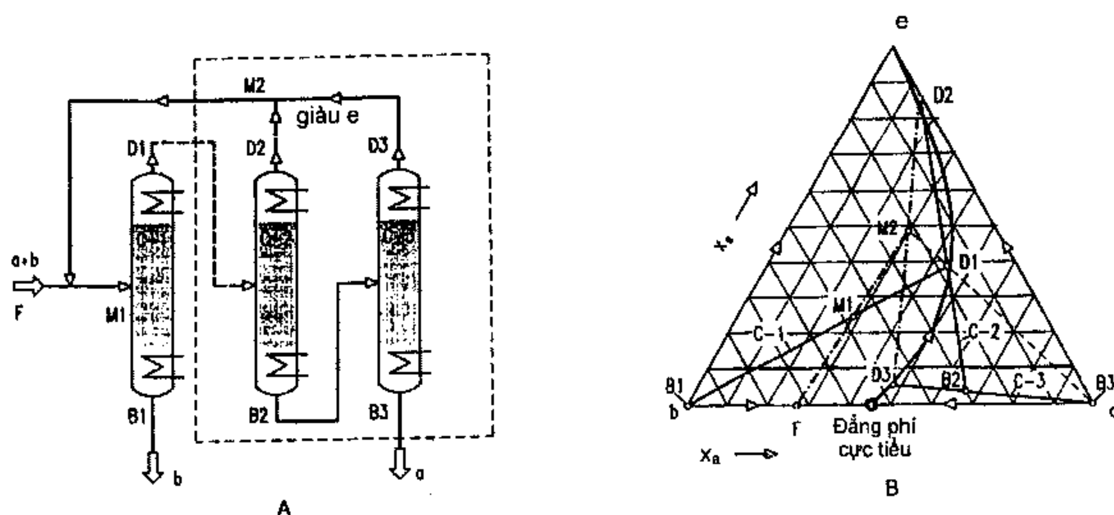
Lượng hỗn hợp đỉnh D_2 có thể xác định bằng quy tắc đòn bẩy:

$$D_2 = B_2 . \overline{B2M2} / \overline{M2D2} = F.X_{Fb} . \overline{B2M2} / \overline{M2D2} \quad (4.2a)$$

Như vậy, lượng hỗn hợp tuần hoàn D_3 và B_3 sẽ nhỏ khi đoạn $\overline{M2D2}$ sẽ lớn so với đoạn $\overline{B2M2}$ (vì khi đó lượng $D2$ sẽ nhỏ). Yêu cầu này sẽ được thỏa mãn khi đường biên giới chưng cất có độ cong lớn và khi đó điểm *M2* sẽ ở xa đường biên giới chưng cất.

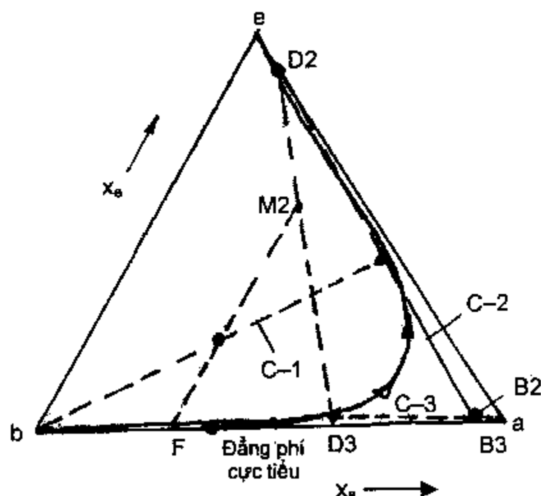
Hình 4.38a biểu diễn quá trình tổng quát dùng để tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu *a – b* khi hỗn hợp đầu *F* có điểm biểu diễn nằm ở vùng chưng cất có thể tách được cấu tử b có nhiệt độ sôi cao ở dạng tinh khiết.

Ở trường hợp này, trình tự tách các cấu tử sẽ khác so với trường hợp trên hình 4.37.



Hình 4.38a. Quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử có điểm đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp. Hỗn hợp đầu giàu cấu tử b.

A – Sơ đồ nguyên lý; B – Đồ thị tam giác (lộ trình nhiệt độ sôi cao).



Hình 4.38b Quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử a – b có điểm đẳng phí cực tiểu khi sử dụng tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp e

Khi đường biên giới chưng cất có độ cong lớn thì vị trí điểm B_2 và B_3 gần như trùng nhau và quá trình tách có thể tiến hành trong hai tháp C – 1 và C – 2 (không cần có tháp C – 3).

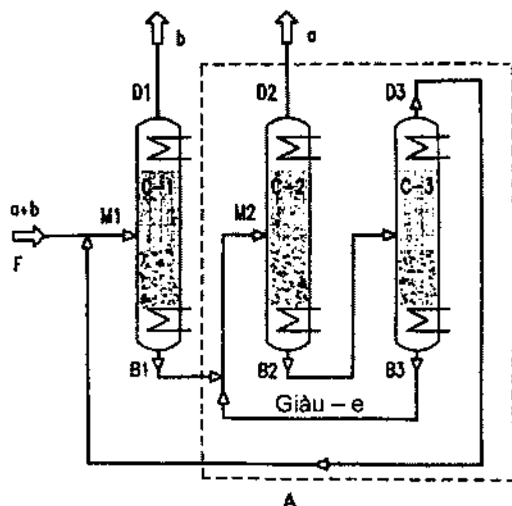
Cân bằng vật chất của cụm hai tháp C – 2 và C – 3:

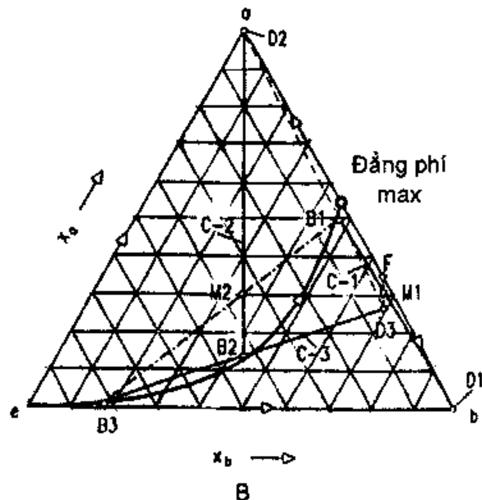
$$D1 = M2 + B3 = D2 + D3 + B3 \tag{4.2b}$$

Phương trình trên cho thấy ba điểm D1, M2 và B3 phải nằm trên cùng một đường thẳng trên đồ thị tam giác.

Ở cả hai trường hợp trên, quá trình tách tổng quát hỗn hợp đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp đều bao gồm hai giai đoạn tách ở vùng lồi và một giai đoạn tách ở vùng lõm của đường biên giới chưng cất và hai dòng tuần hoàn.

Quá trình tách tổng quát trên cũng đúng cho trường hợp tách hỗn hợp đẳng phí cực đại (hình 4.39). Ở trường hợp này, sơ đồ nguyên lý của quá trình sẽ được lật ngược lại so với trường hợp đẳng phí cực tiểu.



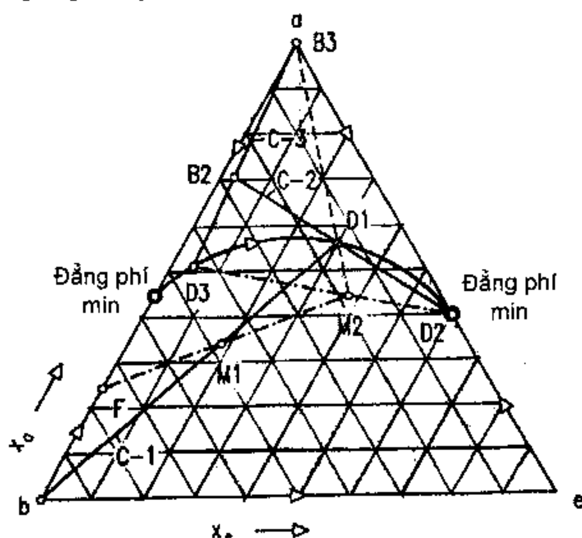


Hình 4.39. Quá trình tách hỗn hợp đẳng phí cực đại hai cấu tử bằng cách sử dụng tác nhân tách có nhiệt độ sôi cao. Hỗn hợp đầu F giàu cấu tử b

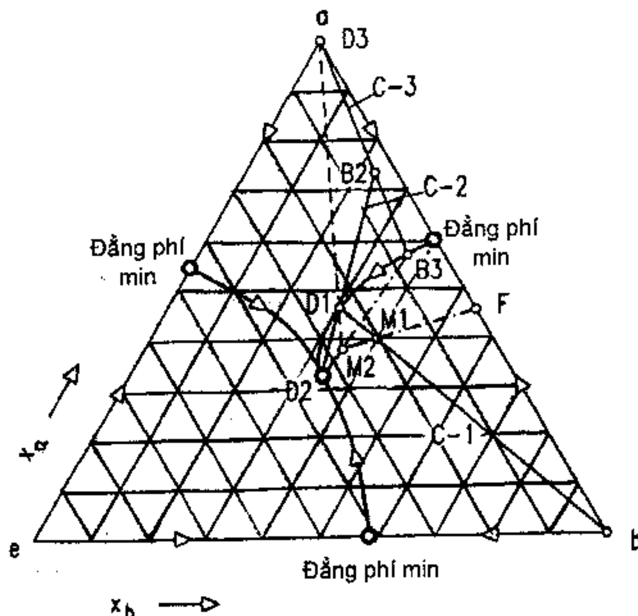
Sơ đồ nguyên lý của quá trình là phiên bản quay ngược của quá trình trên hình 4.37a

A – Sơ đồ nguyên lý của quá trình; B – Đồ thị tam giác (lộ trình nhiệt độ sôi thấp).

Theo các tiêu chuẩn chọn tác nhân tách (bảng 4.7), để tách hỗn hợp có điểm đẳng phí cực tiểu ngoài tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp còn có thể chọn tác nhân tách có nhiệt độ sôi trung gian hoặc nhiệt độ sôi cao nếu có thêm các điểm đẳng phí khác được tạo thành. Hình 4.40 và 4.41 biểu diễn đồ thị tam giác của các trường hợp trên. Các nghiên cứu chi tiết cho thấy một trong các hỗn hợp đẳng phí mới được tạo thành bởi tác nhân e sẽ tác dụng như một tác nhân tách và quá trình tách được biểu diễn như trên hình 4.38a (cho trường hợp đẳng phí cực tiểu và tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp).



Hình 4.40. Quá trình tách hỗn hợp có điểm đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách có nhiệt sôi trung gian e tạo đẳng phí cực tiểu với cấu tử a (lộ trình nhiệt độ sôi cao)



Hình 4.41. Quá trình tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách e có nhiệt độ sôi cao. Tác nhân tách e tạo với các cấu tử a và b các hỗn hợp đẳng phí cực tiểu a – e và b – e

Quá trình tách tổng quát cho phép tách các cấu tử tinh khiết từ hỗn hợp ba cấu tử nếu đường biên giới chưng cất là đường cong. Yêu cầu này ít hay nhiều sẽ được các hệ dung dịch thực đáp ứng. Ngoài ra, nếu đường biên giới chưng cất có độ cong càng lớn thì hiệu quả kinh tế của quá trình cũng sẽ càng cao (hình 4.38b).

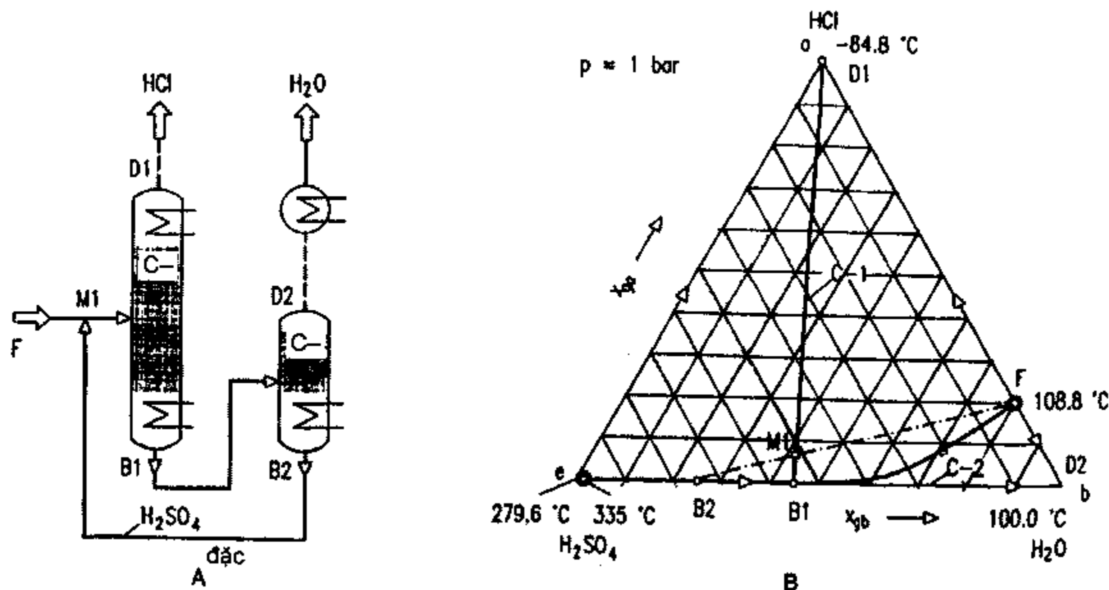
4.6.2.3. Đơn giản hóa quá trình tách tổng quát

Quá trình tổng quát với ba tháp chưng cất và hai dòng tuần hoàn thường có chi phí đầu tư và chi phí vận hành cao. Tuy nhiên, có rất nhiều khả năng trong việc đơn giản hóa quá trình tách tổng quát ở trên. Dưới đây sẽ xét một số ví dụ đang được ứng dụng trong công nghiệp.

Ở những điều kiện đặc biệt, một trong ba bước tách của quá trình tổng quát có thể được loại bỏ. Khả năng này có thể xảy ra nếu như đường biên giới chưng cất có độ cong lớn và điểm M_2 nằm gần ngay cạnh đỉnh e của tác nhân tách. Ở trường hợp này, quá trình tách trong tháp C – 2 (hình 4.38b) sẽ cho hỗn hợp đáy B_2 chứa cấu tử a có độ tinh khiết cao. Như vậy tháp C – 3 và dòng tuần hoàn B_3 có thể được loại bỏ. Để có thể xảy ra phương án có nhiều ưu điểm trên của quá trình tách tổng quát cần phải có đường biên giới chưng cất có độ cong lớn và nằm ngay gần một cạnh của đồ thị tam giác. Thêm vào đó, ở đây một lượng lớn tác nhân tách cần phải được tuần hoàn trở lại. Phương án trên sẽ hiệu quả hơn nếu trong hệ có một hoặc hai điểm đẳng phí do tác nhân tách tạo thành với các cấu tử *a* và *b*. Tuy nhiên ở trường hợp này trong hệ phải không có hỗn hợp đẳng phí ba cấu tử.

Ví dụ 1: Tách hỗn hợp đẳng phí cực đại ($HCl - H_2O$) bằng tác nhân tách có nhiệt độ sôi cao (H_2SO_4).

Hình 4.42 biểu diễn sơ đồ nguyên lý và đồ thị tam giác của quá trình nâng cao nồng độ của dung dịch axít clohyđríc loãng [Grewer,1971]. Hệ HCl/H_2O có điểm đẳng phí cực đại (21% *KL* HCl, 108,8°C). Theo chỉ tiêu chọn tác nhân tách trong bảng 4.7, tác nhân tách phải có nhiệt độ sôi cao, vì vậy ở đây chọn axít sunphuaríc làm tác nhân tách. Đường biên giới chưng cất có dạng hình sống núi trên bề mặt nhiệt độ sôi và trên đồ thị tam giác đường này nằm ngay gần cạnh đáy. Hỗn hợp đầu *F* có nồng độ nước cao được trộn với axít sunphuaríc có nồng độ khoảng 75% *KL*. Hỗn hợp M_1 nhận được sau khi trộn nằm trong vùng chưng cất cho phép nhận được HCl tinh khiết hoặc hỗn hợp giàu HCl ở dạng hỗn hợp đỉnh D_1. Nếu hỗn hợp M_1 gần như chỉ chứa tác nhân tách thì hỗn hợp đáy B_1 hầu như không chứa HCl.



Hình 4.42. Quá trình tách hỗn hợp HCl – H_2O trong hệ thống hai tháp bằng tác nhân axít sunphuaríc H_2SO_4 đặc
Hệ trên có đường biên giới chưng cất nằm ngay sát cạnh đáy của đồ thị tam giác.
Nước tinh khiết được thu hồi trong tháp C – 2 và tháp chưng cất thứ ba trong sơ đồ tổng quát có thể được ngắt bỏ.
A – Sơ đồ nguyên lý; B – Đồ thị tam giác.

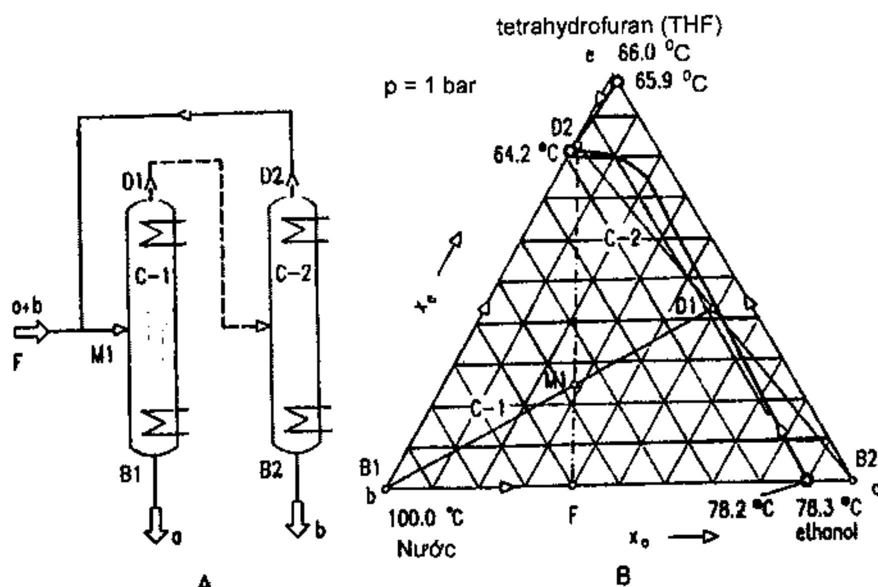
Bước tách tiếp theo (chưng cất một bậc) sẽ nhận được H_2O tinh khiết (hầu như không chứa HCl) ở dạng hỗn hợp đỉnh. Quá trình trên có thể thay đổi bằng cách đưa thẳng tác nhân tách vào đỉnh của tháp C – 1 mà không trộn với hỗn hợp đầu.

Quá trình tương tự cũng đã được sử dụng để nâng cao nồng độ của axít nitríc loãng (hình 4.47).

Ví dụ 2: Tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu (rượu etylic–nước) bằng tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp (tetrahydrofuran).

Hình 4.43 biểu diễn quá trình hai tháp dùng để tách hỗn hợp có điểm đẳng phí cực tiểu. Tác nhân tách có nhiệt sôi thấp tạo với chất b một điểm đẳng phí cực tiểu. Điểm đẳng phí này không phải do các nguyên tắc chọn dung môi yêu cầu (Bảng 4 – 7). Hỗn hợp đẳng phí hai cấu tử *e* – *b* có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí đầu (hỗn hợp *a* – *b*), và hỗn hợp đẳng phí này đóng vai trò như tác nhân tách của quá trình.

Nếu đường biên giới chưng cất chạy giữa hai điểm đẳng phí có độ cong lớn và hỗn hợp đỉnh D_1 nằm về phía lõm của đường này thì chất a tinh khiết có thể thu được ở dạng hỗn hợp đáy của tháp C – 2.

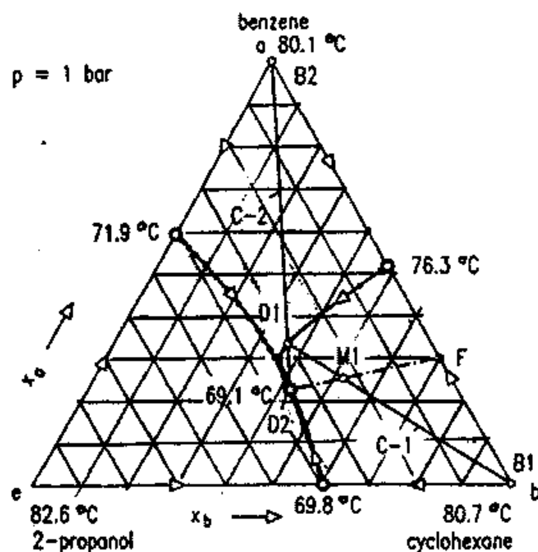


Hình 4.43. Quá trình hai tháp dùng để tách hỗn hợp hai cấu tử ethanol/nước có điểm đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách có nhiệt độ sôi thấp e (tetrahydrofuran)

Tác nhân e tạo với cấu tử b hỗn hợp đẳng phí cực tiểu. Đường biên giới chưng cất có độ cong lớn vì vậy cấu tử a tinh khiết có thể tách được ở dạng hỗn hợp đáy của tháp C – 2. Tháp thứ ba của quá trình tách tổng quát có thể được loại bỏ. (A) – Sơ đồ nguyên lý; (B) – Đồ thị tam giác.

Ví dụ 3: Tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu Benzene – Cyclohexane bằng tác nhân tách có nhiệt sôi cao (2 – propanol).

Tương tự, quá trình sử dụng tác nhân tách e có nhiệt độ sôi cao được thể hiện trên hình 4.44. Hệ này có một điểm đẳng phí ba cấu tử (không nhất thiết phải có theo các tiêu chuẩn chọn tác nhân tách). Đường biên giới chưng cất chạy từ điểm đẳng phí a – b đến điểm đẳng phí ba cấu tử có độ cong rất lớn vì vậy quá trình tách trong tháp C – 2 có thể cho sản phẩm đáy ở dạng cấu tử a tinh khiết.



Hình 4.44. Quá trình hai tháp dùng để tách hỗn hợp hai cấu tử có điểm đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách có nhiệt độ sôi cao

Tác nhân e tạo với các cấu tử a và b các hỗn hợp đẳng phí cực tiểu. Đường biên giới chưng cất có độ cong lớn, vì vậy cấu tử a tinh khiết có thể tách ở dạng sản phẩm tinh khiết ở dưới đáy của tháp C – 2. Tháp thứ ba của quá trình tách tổng quát có thể được loại bỏ.

Trong khi quá trình tách tổng quát với ba bước tách có thể dùng để tách các hệ có đường biên giới chưng cất có độ cong nhỏ thì quá trình tách hai tháp chỉ có thể sử dụng được khi độ cong của đường biên giới chưng cất rất lớn. Như vậy, quá trình hai tháp chỉ là trường hợp đặc biệt của quá trình tách tổng quát.

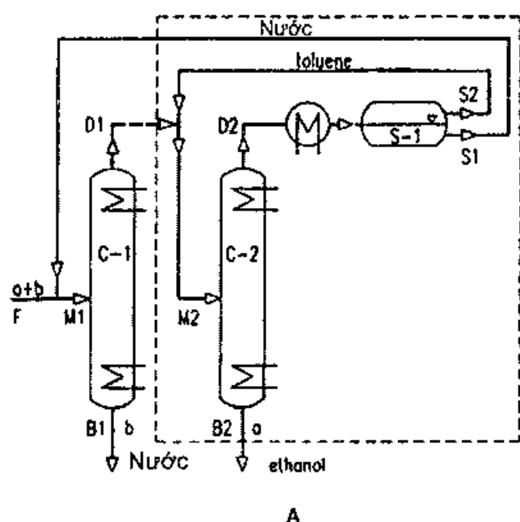
4.6.3. Các quá trình kết hợp (Hybrid processes) dùng để tách các hỗn hợp đẳng phí

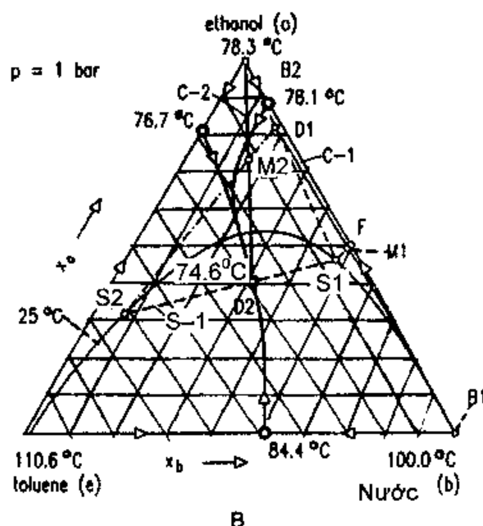
Quá trình tách tổng quát có thể đơn giản hóa nếu như một (hoặc hai) trong số ba bước tách được thực hiện bằng quá trình tách khác thay cho chưng cất (ví dụ như quá trình lắng phân lớp lỏng – lỏng, hấp thụ, trích ly, hấp phụ, quá trình màng hoặc nhả khí). Dưới đây sẽ xét một số ví dụ.

4.6.3.1. Tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu bằng quá trình chưng cất kết hợp với quá trình lắng phân lớp lỏng – lỏng (decantation) (chưng luyện đẳng phí)

Hình 4.45 biểu diễn quá trình tách hỗn hợp rượu etylíc – nước bằng tác nhân toluen.

Rượu êtylíc và nước tạo hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi thấp (78,1^{0}C). Ở đây, toluene là tác nhân tách thích hợp vì tuy nhiệt độ sôi của toluene cao (110,6^{0}C) nhưng nó lại tạo thành với nước và với rượu êtylíc các hỗn hợp đẳng phí cực tiểu. Như vậy, tiêu chuẩn chọn tác nhân ở đây đã được thỏa mãn. Hỗn hợp đẳng phí nước – toluen là hỗn hợp dị thể và nó tạo thành hai pha lỏng. Ngoài ra, trong hệ còn có một điểm đẳng phí ba cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất (74,6^{0}C). Tất cả các đường chưng cất đều kết thúc tại điểm đẳng phí ba cấu tử và tất cả ba đỉnh của tam giác đều là ba điểm xuất phát của các đường chưng cất này. Các đường biên giới chưng cất đều chạy từ các điểm đẳng phí hai cấu tử đến điểm đẳng phí ba cấu tử và các đường này chia đồ thị tam giác thành ba vùng chưng cất và các vùng chưng cất này có các điểm xuất phát của các đường chưng cất khác nhau.





Hình 4.45. Tách hỗn hợp đẳng phí rượu etylic– nước bằng tác nhân toluen

Quá trình này được gọi là "chưng luyện đẳng phí". (A) – Sơ đồ nguyên lý của quá trình bao gồm tháp chưng luyện C – 1, C – 2 và thiết bị lắng phân lớp S – 1. (B): Đồ thị tam giác. Do hỗn hợp có ba điểm đẳng phí cực tiểu hai cấu tử và một điểm đẳng phí cực tiểu ba cấu tử nên trên đồ thị có ba vùng chưng cất.

——— Đường biên giới chưng cất; —Đường cân bằng vật chất của tháp chưng luyện;

—·—·— Trộn hai dòng; - - - - Đường cân bằng vật chất của tháp C – 1 và thiết bị phân lớp;

- - - - Tách hai pha trong thiết bị phân lớp S – 1.

Hỗn hợp đầu *F* thường có nồng độ nước cao và điểm *F* nằm trong vùng chưng cất có khả năng tách nước tinh khiết ở dạng sản phẩm đáy B_1. Quá trình tách này được thực hiện trong tháp chưng cất C – 1. Hỗn hợp đỉnh D_1 của tháp này nằm sát ngay với đường biên giới chưng cất. Trộn hỗn hợp D_1 với dòng tác nhân tách S_2 sẽ tạo ra dòng M_2. Điểm M_2 phải nằm trong vùng lõm của đường biên giới chưng cất và khi đó rượu etylic tinh khiết có thể nhận được ở dưới đáy tháp chưng cất C – 2 (dòng B_2). Sản phẩm đỉnh D_2 của tháp này có thành phần rất gần với điểm đẳng phí ba cấu tử, sau khi ngưng tụ và làm nguội sẽ bị phân làm hai pha lỏng trong thiết bị phân lớp S–1. Lớp S_2 có nồng độ toluen cao sẽ được dùng làm tác nhân tách, còn lớp S_1 có nồng độ nước cao sẽ được đưa quay về tháp chưng cất C – 1. Quá trình đang xét tương đương với quá trình tổng quát (hình 4.37) nhưng ở đây bước tách thứ ba không phải là quá trình chưng cất mà là quá trình phân lớp lỏng – lỏng.

Cân bằng vật chất của tháp C – 2 và thiết bị phân lớp S – 1 (đường gạch gạch mờ) dẫn tới điều kiện cả ba dòng B_2 (ethanol), S_1 và D_1 phải nằm trên cùng một đường thẳng trên đồ thị tam giác. Điều kiện này sẽ quyết định trạng thái của hỗn hợp đỉnh D_1 và thông qua đó quyết định trạng thái của dòng M_1. Thông số độc lập duy nhất của quá trình là lưu lượng dòng S_2 giàu cấu tử toluen (tác nhân tách) tuần hoàn về tháp C – 2. Lưu lượng dòng này phải chọn sao cho điểm M_2 phải nằm trên đường thẳng nối điểm đẳng phí ba cấu tử và cấu tử êtanol tinh khiết (a).

Sử dụng thiết bị phân lớp lỏng – lỏng thay cho tháp chưng cất cho phép đơn giản đáng kể quá trình tách hỗn hợp đẳng phí rượu etylic – nước. Kỹ thuật đặc biệt để đơn giản hóa quá trình tách này chỉ dùng được cho hỗn hợp đẳng phí cực tiểu, vì thế chỉ có thể áp dụng để tách các hỗn hợp đẳng phí cùng kiểu trên và ngoài ra điểm đẳng phí trong vùng dị thể (đẳng phí dị thể) luôn phải là đẳng phí cực tiểu.

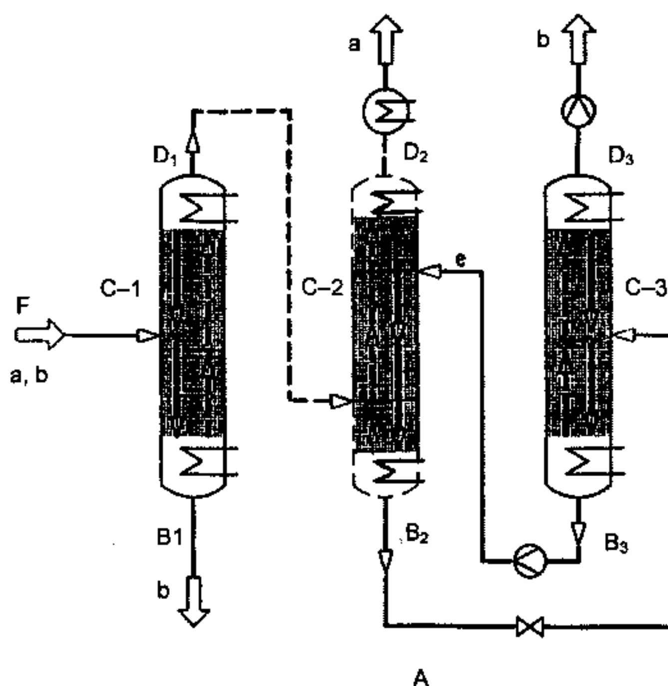
Quá trình thể hiện trên hình 4.45 rất thường xuyên được sử dụng trong công nghiệp. Một số quá trình tách áp dụng kỹ thuật kết hợp chưng cất và lắng phân lớp lỏng – lỏng xem trong bảng 4.8.

Bảng 4.8. Tách các hỗn bằng phương pháp kết hợp quá trình chưng cất với quá trình phân lớp lỏng – lỏng

Hỗn hợp	*Tác nhân tách*	*Tài liệu tham khảo*
Nước – êtanol	Benzen Toluen Pentane Triclomethylene Xyclohexan Ethylaxetat Ethylether	[Keyes, 1929] [Pilhofer, 1983] [Black, 1980] [Fritzweiler, 1938] [Hurfurth và cộng sự, 1987] [Cairns và Furzer, 1981] [Othmer, 1974]
Axêtíc axít – axít phoócmíc	Cloroform	[Hunsmann và Simmrock, 1966]
Nước – Pyridine	Benzen Toluen	[Berg và cộng sự, 1945] [Berg, 1969]
Nước – Axêtíc axít	Butylaxêtát Propylaxêtát	[Hegner và cộng sự, 1973] [Hegner và cộng sự, 1973]
Nước – rượu Propylic	Benzen	[Bril và cộng sự, 1977]

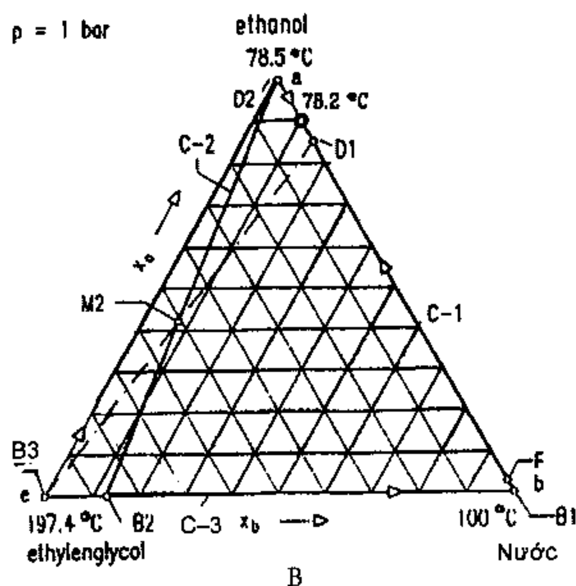
4.6.3.2. Tách hỗn hợp bằng quá trình chưng cất kết hợp với quá trình hấp thụ

Tách hỗn hợp đẳng phí bằng phương pháp chưng cất kết hợp với phương pháp hấp thụ được thể hiện trên hình 4.46. Quá trình trên có thể áp dụng để tách hỗn hợp rượu êtylíc – nước.



Hình 4.46. Tách hỗn hợp hai cấu tử a – b có điểm đẳng phí cực tiểu bằng quá trình kết hợp chưng cất với hấp thụ sử dụng dung môi etylenglycol.

A – Sơ đồ nguyên lý.



B

Hình 4.46 (tiếp theo)

B – Đồ thị tam giác

Trong tháp C–1 phần lớn nước được tách ra ở dạng hỗn hợp đáy B_1. Hỗn hợp đỉnh D_1 ở dạng hơi có thành phần gần với thành phần đẳng phí (khoảng 90% mol êtanol) được đưa sang tháp hấp thụ C–2 và tại đây nước được tách ra bằng một dung môi hấp thụ thích hợp (ví dụ, dung môi là chất háo nước etylenglycol). Dung môi được tái sinh trong tháp chưng cất chân không C–3.

Hơi trên đỉnh tháp hấp thụ C–2 chứa một lượng nhỏ dung môi e. Để thực hiện quá trình tách dung môi e một phần hơi này được ngưng tụ và hồi lưu về tháp C–2 ở vị trí cao hơn vị trí tiếp liệu một vài đĩa. Tương tự, vì một lượng cấu tử a có trong hỗn hợp ở đáy của tháp C–2, nên để thực hiện quá trình tách cấu tử a một phần hỗn hợp này sẽ được cho bay hơi ở thiết bị đun bay hơi đáy tháp. Do tháp C–2 có thiết bị ngưng tụ dung môi e và một thiết bị đun bay hơi cấu tử a nên tháp này thường được hiểu nhầm là tháp chưng luyện. Nhưng ở tháp này hỗn hợp D_1 có nhiệt độ sôi thấp được đưa vào phần dưới của tháp C–2 và dòng chất lỏng có nhiệt độ sôi cao B_3 lại được đưa vào phía trên của tháp (và sẽ được làm nguội một phần) và lưu lượng của hai dòng này lớn hơn nhiều so với dòng lỏng và dòng hơi hồi lưu về tháp, vì vậy không còn nghi ngờ gì nữa quá trình chính ở đây là quá trình hấp thụ. Đoạn tháp nằm phía trên cửa vào của dung môi e chính là đoạn luyện để thu hồi dung môi e từ hỗn hợp đỉnh. Đoạn giữa của tháp sẽ thực hiện nhiệm vụ vượt qua điểm đẳng phí bằng quá trình hấp thụ. Đoạn dưới của tháp chính là đoạn chưng dùng để thu hồi cấu tử dễ bay hơi a từ hỗn hợp lỏng ở đáy tháp. Ba đoạn tháp được thể hiện rất rõ ràng trên đường phân bố nồng độ của các cấu tử trên hình 4.46b.

Ở quá trình trên điểm đẳng phí được vượt qua bằng áp dụng quá trình hấp thụ. Ở đây các tiêu chuẩn chọn dung môi trong bảng 4.7 không áp dụng được. Hiệu quả của quá trình phụ thuộc vào các tính chất của dung môi. Để chọn dung môi hấp thụ, có thể áp dụng một số tiêu chuẩn phổ biến sau đây: 1) Dung môi phải có nhiệt độ sôi cao; 2) Dung lượng hấp thụ và khả năng hấp thụ chọn lọc cao đối với cấu tử a hoặc b. Ngoài ra cũng cần một số các yêu cầu khác [Blass, 1989].

Quá trình được biểu diễn trên hình 4.46 được sử dụng rộng rãi không chỉ để tách hỗn hợp đẳng phí mà cũng còn dùng để tách các hỗn hợp có nhiệt độ sôi gần nhau. Một số ứng dụng quan trọng của quá trình trên trong công nghiệp xem trong bảng 4.9.

Bảng 4.9. Các hệ có khả năng tách bằng phương pháp "chưng luyện trích ly" (chưng luyện kết hợp hấp thụ)

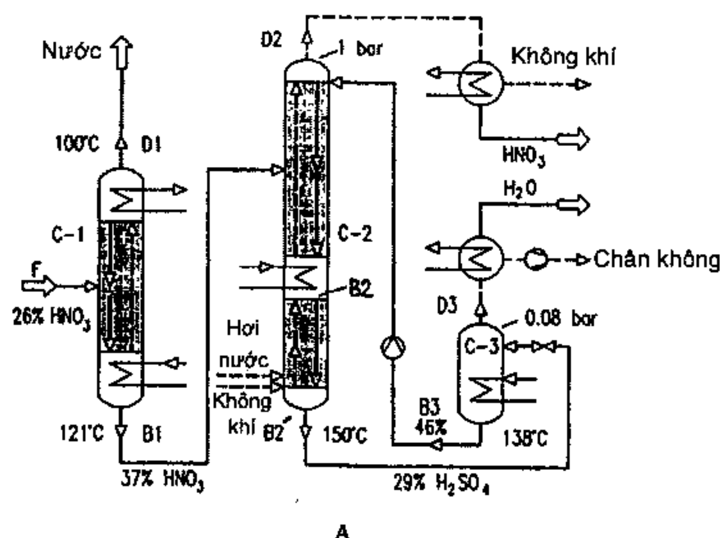
Hỗn hợp	*Dung môi*	*Tài liệu tham khảo*
Butane/butene/Butadiene	Furfurol	[Peters và Pogwers, 1983]
		[Happel và cộng sự, 1946]
	Axêtonitrile	[Bittrich, 1987]
	n – Methyl Pyrrolidon	[Volkamer và cộng sự, 1981]
	Dimêthyl acetamid	[Coogler, 1967]
Benzen – Cyclohexane	Anilin	[Blassk, 1989]
	n – Methyl Pyrrolidon	[Mueller, 1980
	n – Formylmorpholine	[Lackner, 1981]
Butane – Soprene	Dimethylformamid	[Ushio, 1972]
Axetone – methanol	Nước	[Drew, 1979]
Tetrahydrofran – nước	Dimethylformamid	[Drew, 1979]
Ethanol – nước	Êthylenglycol	[Black, 1989]
	Muối (Kali axêtát)	[Schweitzer, 1979]
Propylene – propane	Acrylonitrile	[Hafslund, 1969]

Tùy thuộc vào độ hòa tan hoặc cấu tử nhẹ a, hoặc cấu tử nặng b sẽ bị hấp thụ.

Quá trình trên không áp dụng để tách các hệ có điểm đẳng phí cực đại. Quá trình này thường được biết dưới tên gọi là "chưng luyện trích ly", nhưng thực tế đây là quá trình bao gồm giai đoạn hấp thụ chứ không phải là giai đoạn trích ly.

4.6.3.3. Tách hỗn hợp bằng quá trình chưng cất kết hợp với quá trình nhả khí (hơi)

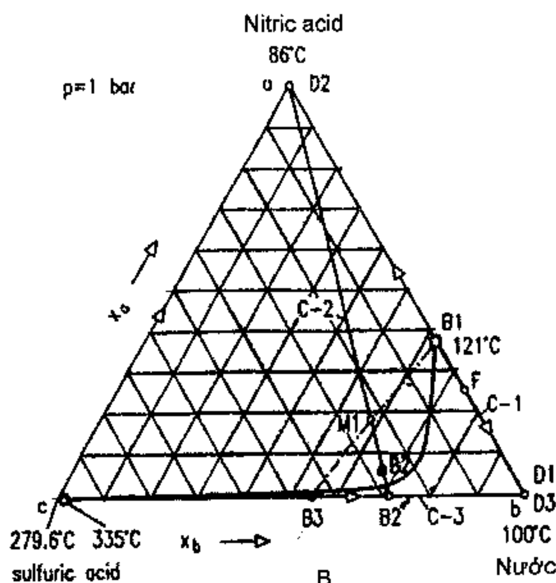
Ví dụ: Áp dụng quá trình kết hợp quá trình chưng cất với quá trình nhả khí để tách hỗn hợp axít nitric và nước. Hệ trên có điểm đẳng phí cực đại với nồng độ axít nitric 37% mol và sôi ở nhiệt độ 121°C. Theo chỉ dẫn trong bảng 4.7, để tách hỗn hợp này cần phải chọn tác nhân có nhiệt độ sôi cao. Ở đây axít suphuaric thường được chọn cho quá trình được biểu diễn trên hình 4.47 [Gerich, 1973].



A

Hình 4.47. Quá trình nâng cao nồng độ axit nitric bằng phương pháp sử dụng tác nhân tách axit sunphuaric

A – Sơ đồ nguyên lý;



Hình 4.47 (tiếp theo)

B – Đồ thị tam giác

——— Đường biên giới chưng cất; — Đường cân bằng vật chất; - · - · – Đường trộn các dòng

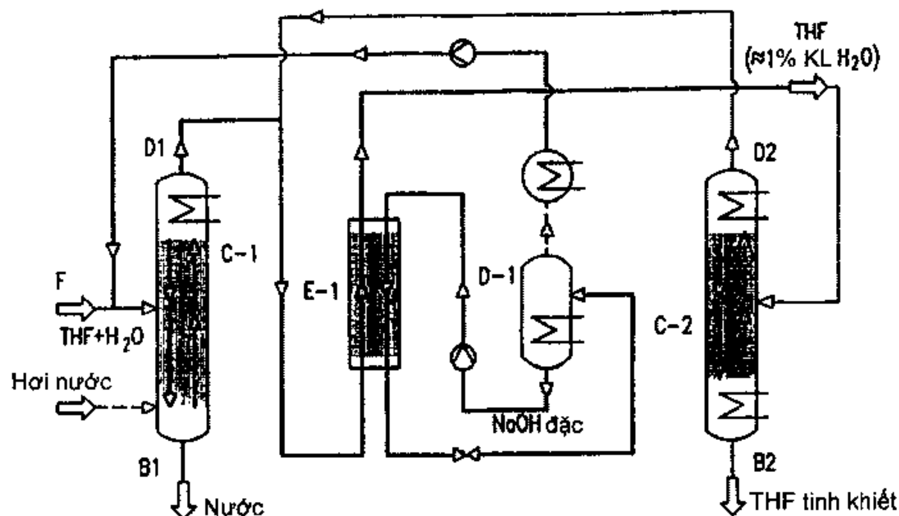
Trong hệ trên, đường biên giới chưng cất chạy từ điểm đẳng phí cực đại hai cấu tử *b – c* (nằm sát ngay đỉnh c– axít suphuaríc) đến điểm đẳng phí cực đại hai cấu tử *a – b* và chia đồ thị tam giác thành hai vùng chưng cất. Tại vùng chưng cất gần đỉnh b nước tinh khiết có thể tách được ở dạng sản phẩm đỉnh. Trong vùng chưng cất bên trái, axít nitríc tinh khiết có thể tách được ở dạng sản phẩm đỉnh. Thông thường hỗn hợp đầu chứa nhiều nước và vì vậy điểm F nằm trong vùng chưng cất bên phải. Phần lớn lượng nước được tách ra trong hỗn hợp đỉnh của tháp C – 1.

Bằng cách thêm axít sunphuaríc 46% mol (hỗn hợp B_3) vào hỗn hợp đáy B_1 của tháp C – 1 sẽ nhận được hỗn hợp M_1 nằm trong vùng chưng cất phía bên trái và khi đó axít nitríc tinh khiết có thể tách ra được ở dạng hỗn hợp đỉnh của tháp C – 2, và hỗn hợp đáy B_2 trong trường hợp tốt nhất sẽ nằm ngay gần đường biên giới chưng cất. Biên giới chưng cất có thể vượt qua được nếu trong đoạn chưng của tháp C – 2 sử dụng trực tiếp hơi sống để thực hiện quá trình nhả (đường B_2 B'_2 – biểu diễn quá trình nhả khí NO_x). Hỗn hợp B'_2 không chứa axít nitríc được đưa sang thiết bị chưng cất một bậc C – 3. Tại đây nước tinh khiết được tách ở dạng hỗn hợp đỉnh còn axít sunphuaríc đậm đặc (46% mol) ở dạng hỗn hợp đáy B_3 sau đó được đưa quay trở lại tháp C – 2. Thu hồi axít sunphuaríc đậm đặc được tiến hành ở áp suất chân không (nhằm giảm nhiệt độ sôi của hỗn hợp) $P = 0,08$ bar.

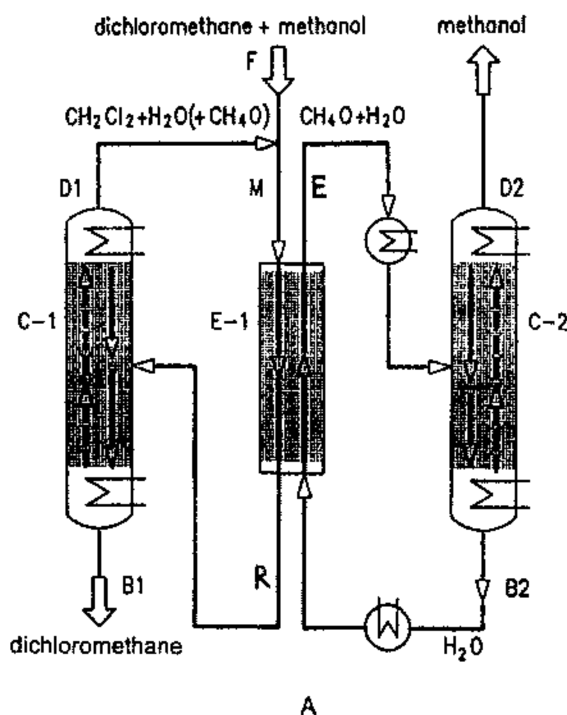
Như vậy quá trình tách ở trên bao gồm ba bước tách, trong đó hai bước là chưng cất còn một bước là nhả khí. Axít nitríc khi sôi bao giờ cũng tạo thành các ôxít nitơ NO_x và các ôxít này sẽ tạo màu cho dung dịch. Để làm mất màu dung dịch cần phải tách các ôxít NO_x bằng phương pháp nhả bằng không khí.

4.6.3.4. Tách hỗn hợp bằng quá trình chưng cất kết hợp với quá trình trích ly

Tách một hỗn hợp đẳng phí bằng cách sử dụng quá trình kết hợp chưng cất với quá trình trích ly cũng thường xuyên được dùng trong công nghiệp. Sơ đồ nguyên lý của quá trình tách hỗn hợp tetra hyđrôfuran (THF) và nước [Schoenmakers, 1984] được thể hiện trên hình 4.48. Hỗn hợp này có điểm đẳng phí cực tiểu với nồng độ (THF) khoảng 81,7% mol và nhiệt độ tại điểm đẳng phí $t_A = 64,2^0C$.

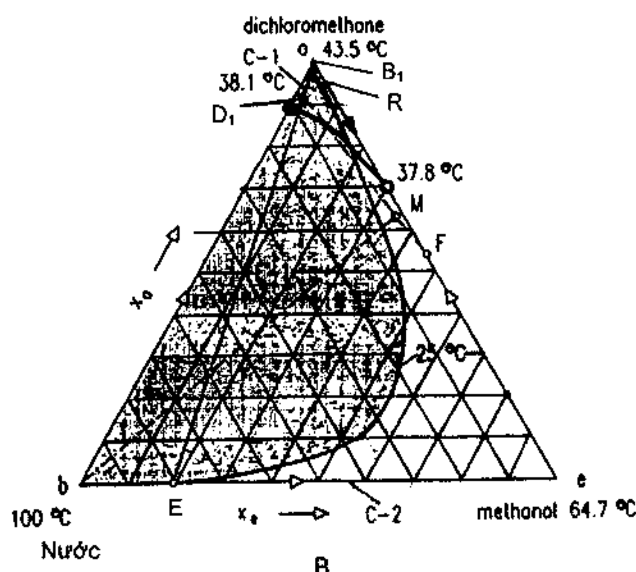


Hình 4.48. Sơ đồ nguyên lý quá trình tách hỗn hợp Têtrahyđrofuran–Nước bằng phương pháp chưng cất kết hợp với phương pháp trích ly. Dung môi là dung dịch NaOH đậm đặc



Hình 4.49. Quá trình tách hỗn hợp dicloromêthane – mêthanol bằng quá trình kết hợp chưng cất với trích ly (dung môi là H_2O).

A – Sơ đồ nguyên lý



Hình 4.49 (tiếp theo)
B – Đồ thị tam giác

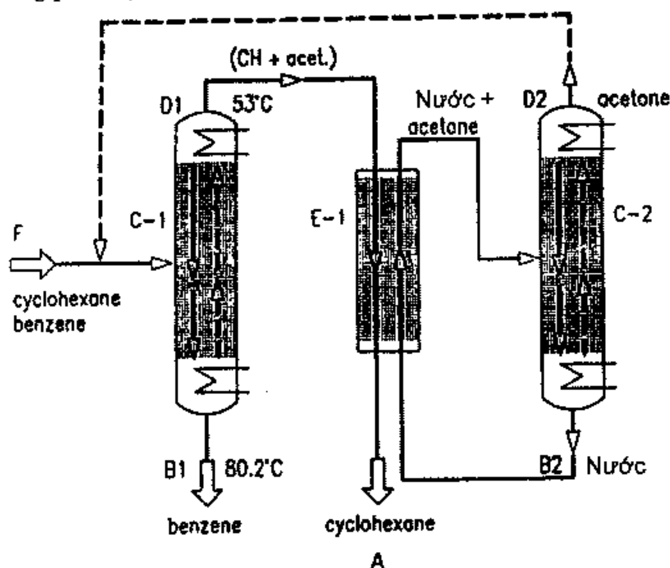
Hỗn hợp đầu giàu cấu tử nước đi vào tháp C – 1 và nước được tách ra ở dạng hỗn hợp đáy của tháp C – 1. Hỗn hợp đẳng phí lấy ra trên đỉnh tháp được đưa sang tháp trích ly E – 1. Dung dịch NaOH đậm đặc (háo nước) được dùng làm dung môi. Dung môi được tái sinh bằng phương pháp bay hơi chân không một bậc trong thiết bị D – 1, sau đó được đưa quay về thiết bị trích ly E – 1, còn hỗn hợp đỉnh của thiết bị D – 1 gồm nước và một phần THF được đưa về tháp C – 1 ở vị trí đĩa tiếp liệu hoặc ở vị trí riêng biệt khác. Sử dụng dung môi trích ly luôn đi kèm bất lợi là các sản phẩm khó nhận được ở dạng tinh khiết vì luôn chứa một phần dung môi. Theo Schoenmakers, Têtrahydrofuran nhận được có thể có nồng độ tối đa 99% khối lượng. Nếu muốn có sản phẩm có độ tinh khiết cao hơn thì cần phải tiến hành tinh chế bổ sung trong tháp chưng cất C – 2. Sản phẩm đáy của tháp C – 2 là Têtrahydrofuran tinh khiết, còn hỗn hợp đỉnh của tháp C – 2 có thành phần gần với nồng độ đẳng phí được đưa quay về thiết bị trích ly E – 1.

Một ví dụ khác về ứng dụng phương pháp tách kết hợp quá trình chưng luyện với quá trình trích ly đó là quá trình tách hỗn hợp dichloromethane – mêthanol [Drew, 1979]. Ở đây hỗn hợp đầu chứa nhiều mêthanol trước tiên được đưa vào thiết bị trích ly (hình 4.49). Dung môi là nước được dùng để trích ly methanol. Pha rafinát sau đó được đưa đi tách trong tháp C – 1 thành dichloromêthane ở đáy tháp (B1) và hỗn hợp đỉnh D1 có thành phần gần với hỗn hợp đẳng phí. Pha extract giàu mêthanol được đưa vào tháp C – 2 để tách thành nước (hỗn hợp đáy B2) và hỗn hợp D2 gồm chủ yếu là methanol. Quá trình này cho sản phẩm dichloromêthanol có độ tinh khiết cao, nhưng sản phẩm mêthanol thường chứa một lượng nhỏ dichloromêthane.

Một quá trình rất hay khác được dùng để tách hỗn hợp benzen – cyclohexane [Seader, 1984] được thể hiện trên hình 4.50. Hỗn hợp này có nồng độ tại điểm đẳng phí cực tiểu khoảng 53% mol benzene. Ở quá trình này cần thêm axêtôn để tạo điểm đẳng phí cực tiểu với cyclohexane. Hình 4.50B thể hiện đường biên giới chưng cất chạy từ điểm đẳng phí benzene – cyclohexane đến điểm đẳng phí axêtôn – cyclohexane. Như vậy, đỉnh benzene sẽ là điểm xuất phát của các đường chưng cất và vì vậy có thể tách được benzene từ hỗn hợp ba cấu tử ở dạng hỗn hợp đáy B1. Hỗn hợp đỉnh D1 sẽ là hỗn hợp đẳng phí. Hỗn hợp này sẽ được đưa sang thiết bị trích ly E – 1 và trong thiết bị này sẽ tiến hành tách

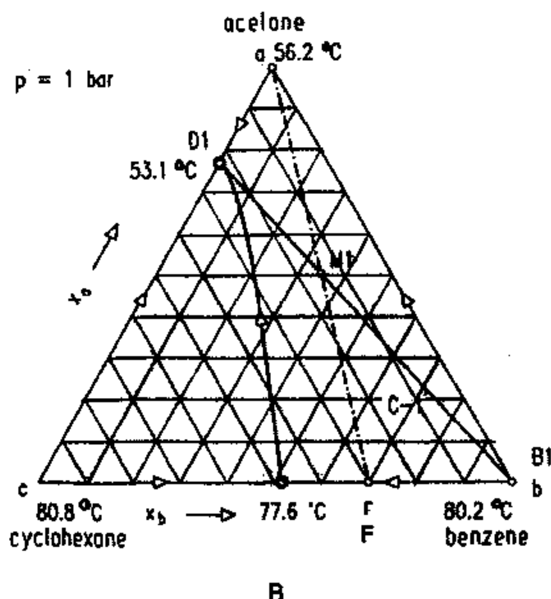
axêtôn bằng nước. Do nước tan rất hạn chế trong cyclohexane $\left(X_{H_2O} < 0,1\ \%mol\right)$ [Sorensen và Arlt, 1979] nên có thể nhận được cyclohexane gần như tinh khiết. Hỗn hợp axêtôn – nước được đưa vào tháp C – 2 để tách axêtôn ở dạng hỗn hợp đỉnh D2 và nước ở dạng hỗn hợp đáy B2. Nước được đưa quay trở về thiết bị trích ly E – 2 để làm dung môi còn axêtôn được đưa quay về tháp C – 1 làm tác nhân cho quá trình chưng cất.

Như vậy ở quá trình trên hai tác nhân tách đã được sử dụng. Dưới tác dụng của tác nhân thứ nhất – axêtôn, hỗn hợp đẳng phí benzene – cyclohexane được thay thế bằng hỗn hợp đẳng phí axêtôn – cyclohexane. Hỗn hợp đẳng phí này dễ dàng tách được bằng phương pháp trích ly với dung môi là nước



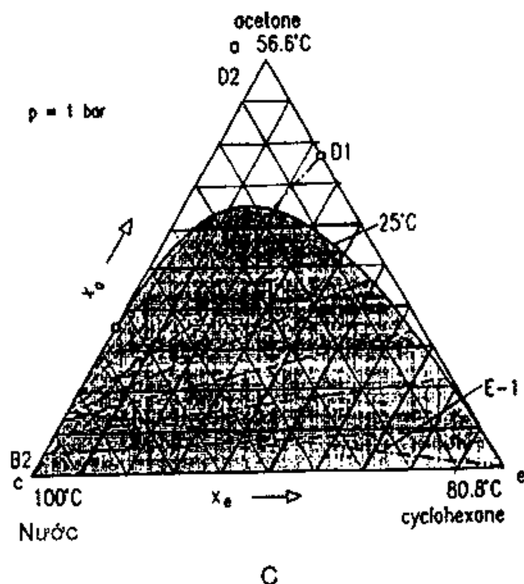
Hình 4.50. Tách hỗn hợp benzene – cyclohexane bằng quá trình kết hợp chưng cất với trích ly. Hai tác nhân được sử dụng là axêtôn và nước

A – Sơ đồ nguyên lý



Hình 4.50 (tiếp theo)

B – Đồ thị tam giác của quá trình chưng cất



Hình 4.50 (tiếp theo)
C – Đồ thị tam giác của quá trình trích ly.

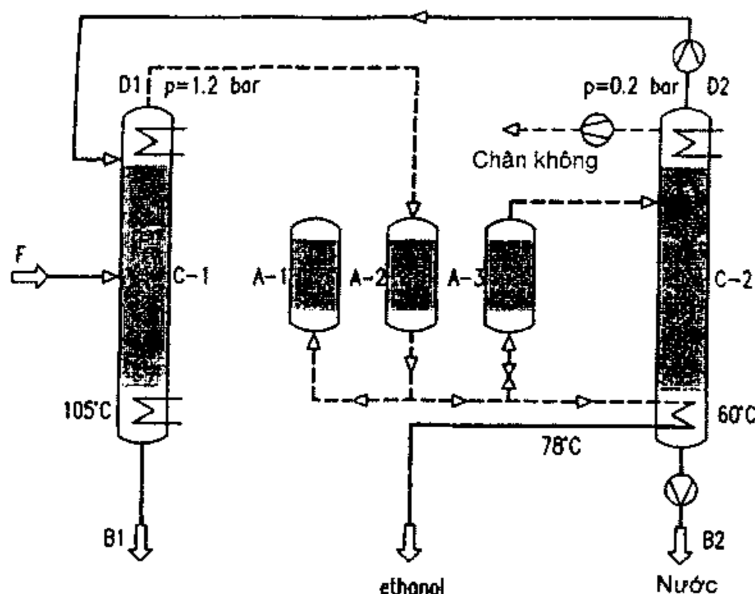
4.6.3.5. Tách hỗn hợp bằng quá trình chưng cất kết hợp với quá trình hấp phụ

Hấp phụ là một trong những phương pháp vượt qua điểm đẳng phí rất hiệu quả trong các quá trình tách. Một số tác giả đã có các nghiên cứu ứng dụng quá trình hấp phụ dùng để tách hỗn hợp đẳng phí rượu êtylíc – nước. Hấp phụ trong pha lỏng đã được Bindal và Misra [1986] thử nghiệm trên Zêôlít. Hệ số tách có giá trị rất cao (từ 85÷100). Kết quả hình như tốt hơn so với quá trình hấp phụ trong pha hơi. Tuy nhiên, quá trình tách nước ra khỏi rượu êtylíc bằng rây phân tử $3A^0$ trong pha hơi đã được quan tâm nghiên cứu nhiều hơn và đã đạt được nhiều kết quả thực tế [Carton và cộng sự, 1987]. Theo các kết quả này thì quá trình hấp phụ nước trong pha hơi diễn ra tốt hơn so với trong pha lỏng cả về mặt động học và về dung lượng hấp phụ. Các kết quả này đã được Sowerby và Crittenden [1991] khẳng định. Theo quá trình này nồng độ nước đạt được trong sản phẩm rất thấp (< 0,05% khối lượng) và nhiệt độ làm việc của quá trình không quá cao.

Sơ đồ nguyên lý hệ thống thiết bị tách nước ra khỏi hỗn hợp ethanol – nước bằng phương pháp kết hợp quá trình chưng cất với quá trình hấp phụ [Westphal, 1987] xem trên hình 4.51.

Hỗn hợp đầu có nồng độ ethanol thấp được tách trong tháp C – 1 thành sản phẩm đáy B1 là cấu tử nước tinh khiết và hỗn hợp đỉnh D1 là hỗn hợp đẳng phí rượu êtylíc – nước. Hỗn hợp đỉnh D1 ở dạng hơi chứa khoảng 10% mol nước được đưa vào tháp hấp phụ A – 2. Tại tháp A – 2 nước được hấp phụ chủ yếu trong lớp rây phân tử $3A^0$. Hơi rượu êtylíc sau tháp hấp phụ được đưa sang đốt nóng tháp chưng cất C – 2 làm việc tại áp suất thấp ($P = 0,2$ bar). Rượu êtylíc sau khi ngưng tụ sẽ ở dạng hầu như tinh khiết ($\geq 99,5\%KL$). Hấp phụ trong lớp chất hấp phụ tĩnh là quá trình gián đoạn. Để tạo ra quá trình làm việc hầu như liên tục, trong sơ đồ hệ thống thiết bị cần phải có ba thiết bị hấp phụ. Trong khi một thiết bị ở chế độ hấp phụ thì một thiết bị khác sẽ ở công đoạn nhả và thiết bị thứ ba ở chế độ chuẩn bị áp suất làm việc. Trong một chu trình đầy đủ các thiết bị hấp phụ làm việc luân phiên nhau ở ba giai đoạn khác nhau. Tái sinh chất hấp phụ tốt nhất nên tiến hành ở áp suất thấp ($P \approx 0,2\ bar$) bằng chính hơi rượu êtylíc. Hỗn hợp hơi êtylíc – nước tạo thành sau khi tái sinh tháp hấp phụ được đưa sang tháp

chưng cất C – 2 và được tách thành hỗn hợp đáy B2 (nước gần như tinh khiết) và hỗn hợp gần đẳng phí D2 ở trên đỉnh tháp. Tháp chưng cất C – 2 làm việc tại áp suất khoảng 0,2 bar. Hỗn hợp đỉnh D2 được hồi lưu về tháp C – 1.



Hình 4.51. Quá trình tách hỗn hợp đẳng phí êthanol – nước bằng phương pháp kết hợp quá trình chưng cất với quá trình hấp phụ. Để đảm bảo dây chuyền làm việc liên tục trong sơ đồ có ba thiết bị hấp phụ làm việc luân phiên nhau theo trình tự hấp phụ – nhả và ổn định áp suất làm việc

Để tránh hiện tượng ngưng tụ, các tháp hấp phụ phải được bảo ôn và đốt nóng ở ngoài thân tháp.

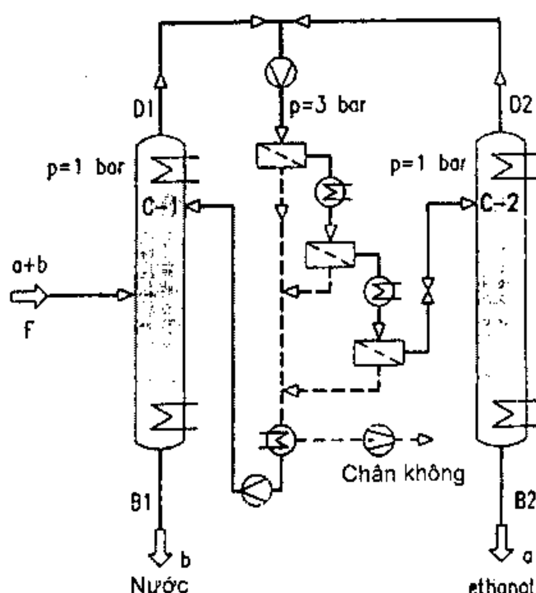
Để tạo chân không cần thiết trong tháp chưng cất C – 2 tốt nhất nên sử dụng bơm chân không kiểu tuye dùng chất công tác là hơi nước. Hơi thải của bơm tuye sau đó dùng để đốt nóng cho các tháp hấp phụ. Hơi nước ngưng tụ sau khi đun nóng thiết bị hấp phụ có chứa một lượng rượu êtylíc sẽ được đưa sang tháp C – 2 để thu hồi rượu êtylíc [Westphal, 1987].

Trong sơ đồ công nghệ trên phương pháp hấp phụ đã được sử dụng để vượt qua điểm đẳng phí. Hấp phụ nước bằng rây phần tử 3A^0 hiệu quả tới mức có thể nhận được rượu etylíc hoàn toàn không chứa nước. Trong sơ đồ trên, nhiệm vụ của tháp C – 2 chỉ là tách hỗn hợp rượu etylíc – nước tạo thành khi tái sinh chất hấp phụ. Lượng nhiệt cần cấp để thực hiện quá trình tách trong tháp C – 2 chính là lượng nhiệt thu hồi được khi ngưng tụ hỗn hợp đỉnh của tháp C – 1 vì vậy không cần cung cấp thêm nhiệt để thực hiện quá trình tách triệt để nước ra khỏi hỗn hợp đẳng phí rượu – nước D1.

Quá trình tách hỗn hợp đẳng phí rượu êtylic – nước trên có ưu điểm đáng kể là sản phẩm không bị lẫn các chất dung môi ngay cả khi có sự cố trong khi vận hành hệ thống thiết bị. Chính vì vậy quá trình này rất thích hợp cho sản xuất cồn êtylic tuyệt đối dùng trong y tế và dược phẩm. Tuy nhiên, trong hỗn hợp đầu đi vào hệ thống phải không được chứa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơn rượu êtylic (ví dụ: rượu mêtylíc) vì chúng có thể đi qua thiết bị hấp phụ và tích tụ lại trong rượu êtylíc sản phẩm.

4.6.3.6. Tách hỗn hợp bằng quá trình chưng cất kết hợp với quá trình màng

Quá trình kết hợp quá trình chưng cất với quá trình màng có thể sẽ là quá trình kết hợp đầy hứa hẹn để tách các hỗn hợp đẳng khí [Rautenbach và Albrecht, 1989; Udriot và cộng sự, 1994; Rautenbach và cộng sự 1996]. Hình 4.52 thể hiện sơ đồ quá trình tách hỗn hợp đẳng phí có sử dụng quá trình màng [Baker, 1990]. Quá trình này có thể sử dụng để tách hỗn hợp rượu êtylíc – nước (Sơ đồ tách trên hình 4.52 sử dụng loại màng cho nước đi qua).



Hình 4.52. Tách hỗn hợp rượu êtylíc – nước bằng quá trình kết hợp quá trình chưng cất với quá trình màng. Do các mô đun màng được nối với hệ thống tạo chân không nên phần dung dịch sau khi qua màng sẽ bay hơi

Hỗn hợp đầu chứa nhiều nước sẽ được tách bằng chưng cất trong tháp C – 1 thành nước ở dưới đáy và hỗn hợp đẳng phí ở trên đỉnh tháp. Sau khi được nén đến áp suất khoảng 3 bar, dung dịch đẳng phí được đưa vào các mô đun có lắp đặt các cuộn màng. Phía cửa ra của các mô đun này được hút chân không. Sau màng sẽ nhận được phân đoạn giàu cấu tử nước. Tại áp suất chân không phân đoạn này sẽ bốc hơi nên phải tiến hành ngưng tụ và sau đó được bơm quay trở lại tháp C – 1. Phân đoạn trước màng giầu cấu tử rượu êtylíc (có nồng độ lớn hơn nồng độ đẳng phí) được đưa sang tháp C – 2. Tại đây, cấu tử rượu êtylíc tinh khiết được thu hồi ở đáy tháp, còn hỗn hợp đỉnh được đưa về các mô đun có lắp các cuộn màng. Trong hệ thống tách rượu êtylíc – nước cần từ 5 đến 7 môđun màng. Sau mỗi môđun màng, dung dịch còn lại trước màng cần phải được đun nóng để bù lại lượng nhiệt do bốc hơi sau màng lấy đi. Ở quá trình trên, quá trình màng chỉ dùng để vượt qua điểm đẳng phí. Các sản phẩm tinh khiết được thu hồi bằng phương pháp chưng cất thông thường.

Yếu tố quyết định đối với quá trình trên là phải có được các màng vừa có năng suất cao và độ chọn lọc cao. Các loại màng xelôphane, xenlulô axêtát, pôlytêtraflorua êtylene, axít acrylíc và accryl – amide đã được thử nghiệm cho quá trình tách các hỗn hợp rượu – nước [Ruckenstein và Park, 1990]. Màng bằng các vật liệu có cấu trúc ion như perflorua sunphonic axít tỏ ra rất hiệu quả khi dùng để tách các hỗn hợp đẳng phí của các hợp chất hữu cơ phân cực [Dutta và Sikdar, 1991].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Abu - Eihuh, S.I,; and Lyben, W. L.: "Design and Control of a Two - Column Azeotropic System," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24 (1985) No. 1, pp. 132/140.
2. Agrawal, R.;Woodward, D. W.; Ludwig,K.A.;and Bennett,D.L.: "Impact of Low Pressure Drop Structured Packing on Air Distillation. Preprint Distillation and Absorption 1992". *Institution of Chemical Engineers*, Rugby, 1992.
3. Baker,R. W.: "Pervaporation," *Membrane Separations Syystems* No. DE - AC01 -88ER30133 (1990) U.S. Department of Energy.
4. Baldus, H.; Baumgaertner,K.; Knapp, H.; and Streich, M.; "Verfluessigung und Trennung von Gasen, " Winnacker *Kuechler: Chemische Technologie* Bd. 3, Carl Hauser Verlag Munchen Wien 1983, pp. 567/650.
5. Berg, L.: "Selecting the Agent for Distillation." *Chem.. Eng. Progress* 65 (1969) No. 9.pp. 52/57.
6. Berg,L.; Harrison, J. M,; and Montgomeri, C. W.: "Azeotropic Dehydration of Pyridine and its Homologs," *Ind. Eng.Chem.* 37 (1945) No. 6, pp. 585/587.
7. Bindal, R. C.; and Misra, B. M.: "Separation of Binary Liquid Sytems by Sorption - A Comparison with Pervaporation," *Separation Science and Technology* 21 1986 No. 10,pp. 1047/1058.
8. Bittrich, H. J.: *Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivleosungsmitteln*. VEB Verlag, Leipzig, 1987.
9. Black.C.: "Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol." *Chem. Eng. Progress* 76 (1980) No. 9, pp. 78/85.
10. Blass.E.: Entwickhung Verfahrenstechnischer Prozesse. Verlag Salle + Sauerlander. Frankfurt. 1989.
11. Bril. Z.A.: Mozzhukhin, A. S.; and Petlyuk, F.B.: " Investigations of Optimal Conditions of Heteroazeotropic Rectification," *Theor. Found.* 11 (1997) No. 6, pp. 675/680.
12. Cairns,B.P.: and Furzer, L. A.: "Three - Phase Azeotropic Distillation, Experimental Results." *I. Chem. E. Symposium Series* 104 (1987) pp. B505/B519.
13. Carton. A.: Gonzales. G.; de la Torre. A. I.: and Cabezas, J. L.: " Separation of Ethanol/Water Mixtures Using 3A Molecular Sieve," *J. Chem. Tech. Biotechnol* 39 (1987) pp. 125/132.
14. Coogle, W. W.: "Butadiene Recovery Process Employs New Solvent System," *Chemical Engineering* 7 (1967) No. 7, pp. 70/72.
15. Cooper. D.: "Do You Value Steam Correctly?" *Hydrocarbon Processing*, July 1989. pp.44/47.
16. Doherty, M. F.: and Caldarola, G.A.: "Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations." *Ind. Eng. Chem. Fund.* 24 (1985) pp. 474/485.
17. Drew. J. W.: "Solvent Recovery." *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engneers.* P. A. Schweitzer. McGraw-Hill, New York, 1979.
18. Dutta. B. K.: and Sikdar, S. K.: "Separation of Azeotropic Organic Liquid Mixtures by Pervaporation." *AIChE Journal* 37 (1991) No. 4, pp. 581/588.

19. Ellerbe, R. W.: "Steam Distillation/Strippen," *Handbook of Separation Techniques for Chemical Enginneers*. P. A Schweitzer, McGraw–Hill, New York, 1979.

20. Fritzweiler, R.: "Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Spiritus," *VDI Zeitschrift* 48 (1938) No. 11. pp. 1373/1378.

21. Hafslund, E. R.: "Propylene – Propane Extractive Distillation." *Chemical Engineering Progress* 65 (1969) No. 9, pp. 58/64.

22. Happe, J.; Cornell, P. W.; and Eastman, D.: "Extractive Distillation of C4 – Hydrocarbons Using Furfural," *AIChE Journal* (1946) No. 4. pp. 189/214.

23. Hebel, H.; and Kaspareit, M.: "Die Gewinnung von Butadien nach dem Difex – Verfahren", *Chemische Technik* 23 (1971) No. 7, pp. 419/423.

24. Hegner, B.; Hesse, D.; and Wolf, D.: "Moglichkeiten der Berechnung bei heteroazeotroper Destillation," *Chem.– Ing. –Tech.* 45 (1973) No. 14, pp. 942/945.

25. Herfurth, H.; Meirelles, A and Weiss. S.: "Azeotropdestillation von Ethanol/Wasser mit Cyclohexan als Schleppmittel," *Chem. Techn.* 39 (1987) No. 8, pp.331/334.

26. Hoffmann, E. J.: *Azeotropic and Extractive Distillation*. Interscience, New York 1964.

27. Hunsmann, W; and Simmrock, K. H: "Trennung von Wasser, Ameisensaure und Essigsaure durch Azeotrop – Destillation." *Chem – Ing – Tech.* 38 (1966) No. 10, pp. 1053/1059.

28. Johannisbauer, W ; Jeromin, L: "Structured Column Packings in the Oleochemical Industry." *Distillation Symposium*, Birmingham, 1992, pp. B77/B83.

29. Keyes, D. B. "The Manufcture of Anhydrous Ethylalcohol." *Ind, and Eng. Chem.* 21(1929) No. 11, pp. 998/1001.

30. Lackner, K, "N – formyle – morpholine, the Solvent for Atomatics Recovery and its Ranges of Applicability, *Petrochem* 34, (1981), No. 1, pp. 26/30, Erdoel, Kohle, Erdgas.

31. Mueller, E.: "Gewinnung von Aromaten durch Extraktivrektifikation," *vt "Verfahrenstechnik"* 14 (1980) No. 9, pp. 551/555.

32. Othmer, D. F.: "Azeotropic Distillation Part I: Background Theory," *Verfahrenstechnick 8* (1974) No. 3, pp. 94/99.

33. Othmer, D. F.: "Azeotropic Distillation Part II: Uses, Examples, History," *Verfahrenstechnik 8* (1974) No. 4, pp. 118/123.

34. Perry, R. H.; Green, D. W.; and Maloney, J. O.: *Perry's Chemical Engineer Handbook*. McGraw–Hill, New York, 1984.

35. Peters, W. D.; and Rogwers, R. S.; "Improved Furfural Extraction Process," *Hydrocarbon Processing* 47, (1968) No. 11, pp. 131/134.

36. Pilhofer, T.; "Energiesparende Alternativen Zur Rektifikation bei Ruckgewinnung organischer Stoffe aus Losungen," *vt "Verfahrenstechnik"* 17 (1983) No. 9, pp. 547/549.

37. Pucci,A.: Mihitenho, P.; and Asselineau, L.; "Three–Phase Distillation. Simulation and Application to the Separation of Fermentation products," *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986), No.3. pp. 485/494.

38. Rautenbach, R.; Albrecht, R.: *Membrane processes*. John Wiley, New York, 1989.

39. Rautenbach, R.; Knauf, R.; Struck, A.; and Vier, J,: "Simulation and Design of Membrane Plants with AspenPlus," *Chem. Eng. Technol.* 19 (1996) No. 5, pp. 1989.

40. Rivi, S. S. H.; and Heidemann, R. A." "Vapor–Liquid Equilibria in the Ammonia/Water System." *Ing. Chem. Eng.* Data 32 (1987) No. 2, pp. 183/191.

41. Seader, J. D," "Distillation." *Perry's Chemicadl Engineer Handbook*, Perry, R. H,; Green D, W.: Maloney, J. O. McGraw- Hill, New York, 1984.

42. Schweitzer. P. A.; *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers.* McGraw Hill Book Company, New York, 1979.

43. Sorensen, J. M.; and Arlt, W.: "Liquid–Liquid Equilibrium Data Collecction," DECHEMA Frankfurt, sincc 1979 (Continuing Series).

44. Sowerby, B.; and Crittenden, B. D.: "A Vapor Phase Adsorption and Desorption Model for Drying the Ethanol/Water Azeotrope in Small Columns," *Trans I Chem E* 69 (1991) Part A, pp. 3/13.

45. Stichlmair, J.: "Distillation and Rectification," *Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry,* Vol. B3, pp. 4–1/4–94, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.

46. Stichlmair, J.: Herguijuela, J. R.: "Separation Regions and Processes of Zeotropic and Azeotropic Ternary Distillation," *AIChE Journal* 38 (1992) No. 10, pp. 1523/1535.

47. Streich, M.: "Exergieverluste bei thermischen Trennungen," *vt "Verfahrenstechnik"* 9 (1975) No. 5, pp. 240/243.

48. Strigle, R. F.: *Random Packings and Packed Towers, Design and Application.* Gulf Publishing Company, Book Division, Houston, 1987.

49. Tassios, D. P.: "Extractive and Azeotropic Distillation," *Adv. Chem. Ser.* 115, (1972).

50. Udriot, H.; Araque, A.; and von Stockar, U.: "Azeotropic Mixtures may be Broken by Membrane Distillation," *Chem. Eng. J and the biochem. Eng. J., Laus.* 54 (1994) No. 2, pp. 87/93.

51. Volkamer, K.; Schneider, K. J.; and Lindner, A.: "Entwicklungsarbeiten am Butadienverfahren der BASF," *Petrochem* 34 (1981) No. 8, pp. 343/346, Erdoel, Kohle, Erdgas.

52. Watkins, R, N.: *Petroleum Refinery Distillation.* Gulf Publishing Company, Houston, 1979.

53. Westphal, G,: *Kombiniertes Adsorptions–Rektifikationsverfahren zur Trennung eines Flussigkeitsgemisches,* German Patent DE 3712291 Al, 1987.

54. Widago, S.; and Seider, W. D.: "Azeotropic Distillation," *AIChE Journal* 42 (1996), No. 1, pp. 96–130.

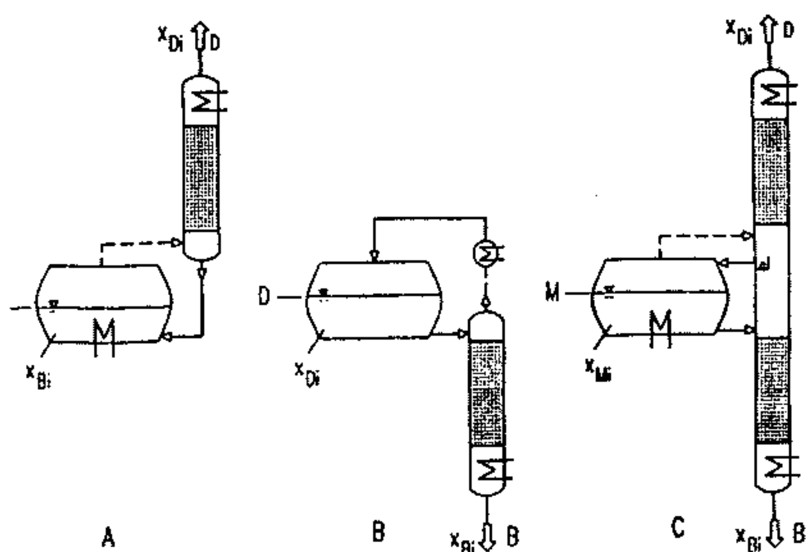
55. Wunder, R.: "Abtrennung und Ruckgewinnung von anorganischen Stoffen durch Absorption," *Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik,* Preprints, GVC – Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Dusseldorf, 1990.

Chương 5

CHƯNG CẤT NHIỀU BẬC GIÁN ĐOẠN

Chưng cất nhiều bậc gián đoạn (chưng luyện gián đoạn) hỗn hợp lỏng có tầm quan trọng to lớn. Đây là phương pháp tách hỗn hợp lỏng được sử dụng rất rộng rãi trong các phòng thí nghiệm và ở quy mô sản suất nhỏ. Ưu điểm chính của phương pháp chưng luyện gián đoạn so với phương pháp chưng luyện liên tục là ở sự đơn giản và đa năng của hệ thống chưng luyện: chỉ cần một hệ thống thiết bị đơn giản có thể tách được nhiều các hỗn hợp lỏng khác nhau. Như vậy, tháp chưng luyện gián đoạn thực chất là một hệ thống đa mục tiêu. Với hệ thống thiết bị này, từ một hỗn hợp đầu có thể tạo được các sản phẩm khác nhau chỉ đơn giản bằng cách thay đổi chỉ số hồi lưu. Thậm chí, ngay cả hỗn hợp nhiều cấu tử cũng có thể tách được bằng chưng luyện gián đoạn chỉ trong một tháp nếu như các cấu tử sau khi tách được chứa trong các bình khác nhau. Nhược điểm của phương pháp chưng luyện gián đoạn chính là hỗn hợp lỏng có thời gian lưu tại nhiệt độ cao khá lâu. Khi đó khả năng phân hủy nhiệt và suy giảm chất lượng sản phẩm sẽ tăng lên. Ngoài ra, năng lượng cần thiết cho quá trình tách nhìn chung sẽ lớn hơn so với phương pháp chưng luyện liên tục.

Sơ đồ nguyên lý các bộ thiết bị chưng luyện gián đoạn được thể hiện trên hình 5.1.



Hình 5.1. Sơ đồ nguyên lý của hệ thống tháp chưng luyện gián đoạn
A – Tháp luyện với bình chưng ở đáy tháp
B – Tháp chưng với bình chứa trên đỉnh tháp
C – Tháp chưng luyện với bình chứa ở giữa tháp.

Trên hình 5.1A, bình chưng được nạp lượng lỏng F và được đun bay hơi. Dòng hơi đi trong tháp từ dưới lên và ngưng tụ trên đỉnh tháp. Thông thường tại thời điểm đầu toàn bộ lỏng ngưng tụ được cho hồi lưu về tháp ($R_L \to \infty$). Trong tháp hai dòng lỏng và dòng hơi đi ngược chiều nhau và hiệu suất

tách được tăng lên. Sau khoảng thời gian nhất định, một phần lỏng ngưng tụ trên đỉnh tháp được liên tục lấy ra làm sản phẩm đỉnh, phần còn lại được hồi lưu về tháp. Lỏng trong bình chưng sẽ ngày càng cạn kiệt cấu tử dễ bay hơi. Khi lượng lỏng trong bình chưng giảm thì nồng độ cấu tử khó bay hơi trong bình chưng sẽ tăng lên.

Về nguyên tắc, kết cấu của hệ thống chưng luyện gián đoạn cũng sẽ rất linh động. [Sorensen và Skogestad, 1966]. Trên hình 5.1B bình chứa được đặt ở trên đỉnh tháp và tháp làm việc như một đoạn chưng. Trong thời gian làm việc, cấu tử có nhiệt độ sôi cao được tách trước tiên. Lỏng trong bình sẽ cạn kiệt dần cấu tử có nhiệt độ sôi cao và nồng độ cấu tử có nhiệt độ sôi thấp sẽ tăng dần. Đây là phương án chưng luyện gián đoạn rất ít được áp dụng trong công nghiệp. Tuy nhiên, đây là phương án cần thiết để tách hỗn hợp có đẳng phí cực tiểu.

Kết cấu thứ ba khả thi trong chưng luyện gián đoạn được thể hiện trên hình 5.1C. Ở đây, tháp có cả đoạn chưng và đoạn luyện và bình chứa được đặt ở giữa hai đoạn của tháp. Cấu hình này và các cấu hình tương tự của hệ thống chưng luyện gián đoạn gần đây được quan tâm nhiều trong các tài liệu [Davidyan và cộng sự, 1994; Diweksr, 1995; Barolo và cộng sự, 1996] nhưng chỉ mới vừa được đưa vào sử dụng trong thực tế. Các nghiên cứu lý thuyết chỉ cho thấy, cấu hình trên của hệ thống chưng luyện gián đoạn tỏ ra hiệu quả hơn trong việc sử dụng năng lượng so với các cấu hình quen thuộc [Meski và Morari, 1995].

5.1. CHƯNG LUYỆN GIÁN ĐOẠN HỖN HỢP HAI CẤU TỬ

Tính chưng luyện hỗn hợp hai cấu tử sẽ được tiến hành theo phương trình tương tự như phương trình Rayleigh – phương trình được thiết lập cho chưng gián đoạn một bậc đơn giản. Khi áp dụng phương trình này cho chưng luyện gián đoạn, thay vì sử dụng nồng độ cân bằng của pha hơi y^*, cần phải sử dụng nồng độ phần mol của cấu tử dễ bay hơi trong hỗn hợp đỉnh x_D:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_B}{x_D - x_B} \qquad (5.1)$$

Ở đây: B – lượng dung dịch trong bình chưng tại thời điểm đang xét.

Nồng độ x_D của hỗn hợp đỉnh phụ thuộc vào cân bằng pha lỏng – hơi (có nghĩa là phụ thuộc vào hệ số bay hơi tương đối α), vào hiệu suất tách của tháp (phụ thuộc vào số bậc cân bằng n hoặc số đơn vị chuyển khối N_{og}) và vào chỉ số hồi lưu R_L:

$$x_D = f\left(x_B, \alpha, n, R_L\right) \qquad (5.2)$$

Đối với hỗn hợp hai cấu tử, hàm số f thường được biểu diễn trên đồ thị $x - y$. Ngoài ra, tính chưng luyện gián đoạn còn phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình.

5.1.1. Chưng luyện gián đoạn với chỉ số hồi lưu không đổi R_L = const

Khi tiến hành quá trình với chỉ số hồi lưu không đổi, hiệu suất của tháp (số bậc cân bằng n) chỉ số hồi lưu R_L và nồng độ đầu của hỗn hợp x_F thường được chọn làm thông số đầu. Khi đó lượng sản phẩm đỉnh D, nồng độ trung bình của sản phẩm đỉnh x_{Dm} và lượng nhiệt cần cấp cho quá trình sẽ cần phải được xác định. Khi tích phân phương trình (5.1) sẽ nhận được phương trình:

$$\ln\frac{B_c}{F} = \int_{x_F}^{x_{BC}} \frac{dx_B}{x_D - x_B} \qquad (5.3)$$

Ở đây F – lượng hỗn hợp lỏng đầu.

Hình 5.2. Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp hai cấu tử ở chế độ R_L = const

A – Phương pháp đồ thị để xác định quan hệ $x_B = f(x_D)$.

B – Tích phân phương trình (5.3) bằng phương pháp đồ thị.

Để tích phân được phương trình (5.3) cần phải có quan hệ $x_D = f\left(x_B, \alpha, n, R_L\right)$.

Đối với hệ hai cấu tử, quan hệ trên thường được xác định bằng phương pháp tính (phương pháp số) hoặc bằng phương pháp đồ thị trên đồ thị *y* – *x* (hình 5.2A). Khi chọn trước một giá trị x_{Di} và do biết chỉ số hồi lưu R_L nên sẽ vẽ được đường làm việc. Dựng số bậc cân bằng n (n – đã cho trước) giữa đường làm việc và đường cân bằng pha lỏng – hơi từ đó sẽ xác định được nồng độ x_{Bi} trong bình chưng.

Tiếp theo, cho một giá trị x_{D2} khác, theo cách dựng như trên, sẽ tìm x_{B2} tương ứng. Các đường làm việc sẽ song song với nhau vì R_L = const. Bằng cách như trên sẽ thiết lập được quan hệ giữa x_D và x_B. Như vậy, tích phân (5.3) có thể xác định được bằng phương pháp đồ thị (hình 5.2B). Trên đồ thị này, trên trục tung là đại lượng $\frac{1}{(x_D - x_B)}$ còn trên trục hoành là đại lượng x_B.

Diện tích A được giới hạn bởi đường cong và hai đường x_{BC} = const và x_D = const chính là giá trị của tích phân. Khi đã xác định được đại lượng A, từ phương trình (5.3) sẽ tìm được:

$$B_C = Fe^A \tag{5.4}$$

Do $D = F - B$ nên:

$$D_C = F - B_C = F\left(1 - \frac{B_C}{F}\right) = F\left(1 - e^A\right) \tag{5.5}$$

Nồng độ trung bình của sản phẩm đỉnh sẽ xác định được từ phương trình cân bằng vật chất:

$$x_{Dm} = \frac{x_F - x_{BC}.\frac{B_C}{F}}{\left(1 - \frac{B_C}{F}\right)} \tag{5.6}$$

Lượng hơi G đi ra khỏi bình chưng sẽ lớn hơn lượng sản phẩm đỉnh D do có một lượng hỗn hợp đỉnh được cho hồi lưu về tháp. Do $G = D\,(R_L+1)$ nên lượng nhiệt Q cần cấp cho quá trình sẽ bằng:

$$\frac{Q}{F.r} = \left(1 - \frac{B_C}{F}\right)\left(R_L + 1\right) \tag{5.7}$$

Ở đây r – ẩn nhiệt hóa hơi của hỗn hợp.

5.1.1.1. Tháp chưng luyện có số bậc cân bằng bằng vô cùng

Khi hỗn hợp là lý tưởng và số bậc cân bằng n của tháp bằng vô cùng thì phương trình 5.3 có thể giải được bằng phương pháp giải tích theo hai bước sau đây.

Tại bước thứ nhất, do giả thiết số bậc bằng vô cùng nên nồng độ của hỗn hợp đỉnh luôn lấy giá trị $x_D = 1$ tại chỉ số hồi lưu R_L lớn. Điều kiện $x_D = 1$ sẽ được duy trì trong suốt thời gian chưng cất khi nồng độ của lỏng trong bình chưng vẫn còn lớn hơn x_B^*. Giá trị x_B^* có thể tính được theo phương trình (3.35 ÷ 3.36). Ở đây sẽ áp dụng cũng chính phương trình này nhưng do chỉ số hồi lưu R_L đã cho trước nên nồng độ hỗn hợp đầu x_F (ở đây là x_B) sẽ là ẩn cần tìm:

$$x_B^* = \frac{1}{(\alpha - 1).R_L} \tag{5.8}$$

Cho các giá trị $x_F > x_B^*$, sau khi lấy tích phân phương trình (5.3) sẽ được phương trình:

$$\frac{B^*}{F} = \frac{x_{Dm1} - x_F}{x_D - \frac{1}{((\alpha - 1)R_L)}} \tag{5.9}$$

Ở đây: $x_{Dm1} = 1$;

B^* – lượng lỏng trong bình chưng tại thời điểm cuối của bước thứ nhất của quá trình.

Khi nồng độ của lỏng trong bình chưng nhỏ hơn x_B^* thì cấu tử có nhiệt độ sôi thấp tinh khiết sẽ không còn tiếp tục được tách ra khỏi hỗn hợp nữa, khi đó $x_D < 1$, và bước thứ hai của quá trình bắt đầu. Ở giai đoạn này nồng độ của hỗn hợp đỉnh x_D và hỗn hợp đáy x_B giảm liên tục. Quan hệ giữa x_D và x_B ở giai đoạn này được mô tả bằng phương trình (3.34):

$$x_D = \frac{\alpha x_B}{1+(\alpha-1)x_B}(R_L+1) - R_L.x_B \tag{5.10}$$

Từ hai phương trình (5.3) và (5.10) rút ra được:

$$\ln\left(\frac{B_C}{B^*}\right) = \frac{1}{R_L+1}.\int_{x_B^*}^{x_{BC}} \frac{dx_B}{\frac{\alpha x_B}{(1+(\alpha-1)x_B)} - x_B} \tag{5.11}$$

Sau khi tích phân sẽ được:

$$\frac{B_C}{B^*} = \left(\left(\frac{x_{BC}}{x_B^*}\right)^{\frac{1}{(\alpha-1)}} . \left(\frac{1-x_B^*}{1-x_{BC}}\right)^{\frac{\alpha}{(\alpha-1)}}\right)^{\frac{1}{(R_L+1)}} \tag{5.12}$$

Khi chỉ số hồi lưu $R_L = 0$ (không có hồi lưu) phương trình trên chuyển thành phương trình (2.29) của chưng cất một bậc.

Ở bước thứ hai nồng độ trung bình x_{Dm2} được tính theo công thức:

$$x_{Dm2} = \frac{x_B^* - \frac{x_{BC}.B_C}{B^*}}{\left(1-\frac{B_C}{B^*}\right)} \tag{5.13}$$

Nồng độ trung bình của hỗn hợp đỉnh cho toàn bộ quá trình:

$$x_{Dm} = \frac{1-\frac{B^*}{F}+\left(\frac{B^*}{F}-\frac{B_C}{F}\right)x_{Dm2}}{1-\frac{B_C}{F}} \tag{5.14}$$

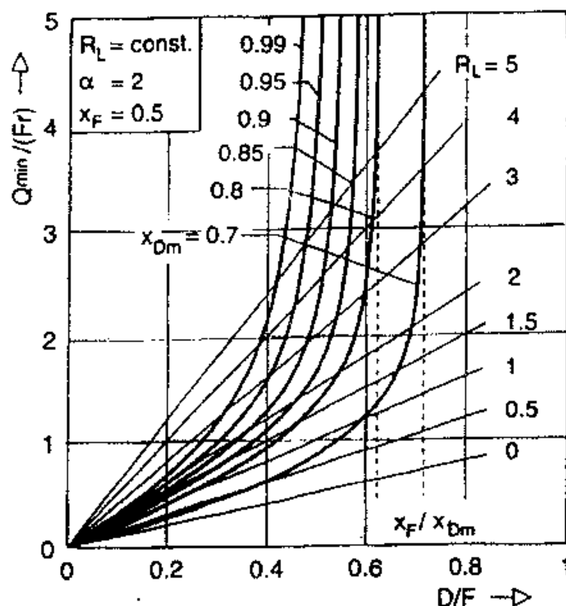
Ở đây: $\frac{B_C}{F} = \frac{B_C}{B^*}.\frac{B^*}{F}$

Năng lượng cần cấp cho quá trình:

$$\frac{Q_{Min}}{F.r} = (R_L+1)(1-\frac{B_C}{F}) \tag{5.15}$$

Hình (5.3) biểu diễn đồ thị của các phương trình trên khi nồng độ hỗn hợp đầu $x_F = 0,5$ và hệ số bay hơi tương đối $\alpha = 2$.

Trên hình này cũng biểu diễn sự phụ thuộc của năng lượng nhỏ nhất cần cấp cho quá trình vào lượng sản phẩm đỉnh tương đối $\frac{D}{F}$ cho một số các giá trị nồng độ trung bình của hỗn hợp đỉnh.



Hình 5.3. Năng lượng nhỏ nhất (tương ứng với số bậc cân bằng bằng vô cùng) cần cấp cho quá trình chưng luyện gián đoạn ở chế độ hồi lưu không đổi (R_L = const). Khi nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong bình chưng tiến đến không thì năng lượng cần thiết cho quá trình sẽ tăng đến vô cùng

Năng lượng cần cấp cho quá trình sẽ tăng đột biến khi hầu như tất cả cấu tử có nhiệt độ sôi thấp đã được tách ra khỏi hỗn hợp trong bình chưng. Tại điểm $x_B = 0$, khi đó $\frac{D}{F} = \frac{x_F}{x_{Dm}}$, năng lượng cần cấp cho quá trình sẽ tiến đến vô cùng.

Trên đồ thị cũng thể hiện các đường R_L = const phục vụ cho việc tính toán. Ví dụ khi 60% hỗn hợp đầu F đã được tách ở dạng hỗn hợp đỉnh D và có nồng độ trung bình $x_{Dm} = 0{,}80$ thì chỉ số hồi lưu R_L phải bằng 3,1, và năng lượng cần cấp $\frac{Q_{Min}}{(F.r)} = 2{,}5$. Như vậy, hỗn hợp đầu F phải được bay hơi 2,5 lần cho toàn bộ quá trình tách. Nếu chỉ có 40% hỗn hợp đầu được tách ra khỏi hỗn hợp thì giá trị gần đúng của chỉ số hồi lưu $R_L = 1{,}3$ tại cùng giá trị nồng độ trung bình $x_{Dm} = 0{,}8$. Khi đó năng lượng cần cấp cho quá trình $\frac{Q_{Min}}{(F.r)} = 0{,}95$ và rõ ràng là nhỏ hơn nhiều so với trường hợp trên.

Quá trình chưng luyện gián đoạn với chỉ số hồi lưu R_L = const rất đơn giản, thế nhưng nồng độ hỗn hợp x_D lại giảm liên tục theo thời gian (hình 5.2). Vì vậy, để nhận được sản phẩm có nồng độ mong muốn thì nồng độ của hỗn hợp đỉnh ở thời điểm đầu phải cao hơn so với nồng độ dự kiến của sản phẩm. Tuy nhiên, khả năng nhận sản phẩm có độ tinh khiết cao chỉ có thể thực hiện được trong một phạm vi rất hạn chế. Vì vậy để ngăn cản việc giảm nhanh độ tinh khiết của sản phẩm cần phải tiến hành tăng chỉ số hồi lưu một số lần nhất định trong quá trình chưng cất.

5.1.2. Chưng luyện gián đoạn với nồng độ sản phẩm không đổi x_D = const

Việc giảm nồng độ x_D của hỗn hợp đỉnh theo thời gian của quá trình chưng luyện gián đoạn có thể tránh được bằng cách tăng liên tục chỉ số hồi lưu R_L. Quan hệ giữa nồng độ của lỏng trong bình

chưng x_B và chỉ số hồi lưu tương ứng R_L có thể xác định bằng phương pháp đồ thị trên đồ thị $x - y$. Tại thời điểm đầu phải xác định chỉ số hồi lưu R_L và tương ứng với nó là đường làm việc. Khi đó nồng độ lỏng trong bình chưng x_B sẽ được xác định trực tiếp trên đồ thị. Hình 5.4 thể hiện hai đường làm việc cho hai giá trị R_L khác nhau và tương ứng với chúng là hai giá trị nồng độ lỏng trong bình chưng x_{B1} và x_{B2}. Quan hệ giữa chỉ số hồi lưu R_L và nồng độ x_B sẽ phụ thuộc vào hiệu suất tách của tháp (có nghĩa là phụ thuộc vào số bậc cân bằng n và chỉ số hồi lưu R_L).

Khi tiến hành chưng luyện gián đoạn với x_D = const thì có thể tích phân trực tiếp phương trình Rayleigh (phương trình 5.1) và sẽ được phương trình sau:

$$B_C = F\frac{x_D - x_F}{x_D - x_{BC}} \tag{5.16}$$

Lượng sản phẩm đỉnh có thể xác định theo phương trình:

$$D_C = F\frac{x_F - x_{BC}}{x_D - x_{BC}} \tag{5.17}$$

Năng lượng cần cấp cho quá trình phụ thuộc vào chỉ số hồi lưu R_L. Do chỉ số hồi lưu R_L thay đổi nên để xác định năng lượng cần thiết cho quá trình có thể viết phương trình vi phân sau:

$$dQ = dD.(R_L + 1).r \tag{5.18}$$

Do $dD = -dB$ nên khi kết hợp phương trình (5.18) với phương trình (5.16) (sau khi tính dB theo dx_B theo phương trình (5.16)) sẽ rút ra được:

$$\frac{dQ}{F.r} = \left(x_D - x_F\right)\frac{\left(R_L + 1\right)}{(x_D - x_B)^2}.dx_B \tag{5.19}$$

Lấy tích phân phương trình trên sẽ được:

$$\frac{Q}{F.r} = \left(x_D - x_F\right)\int_{x_F}^{x_{BC}}\frac{\left(R_L + 1\right)}{\left(x_D - x_B\right)^2}.dx_B \tag{5.20}$$

Vế phải của phương trình trên có thể xác định được bằng phương pháp tích phân đồ thị (xem hình 5.4B).

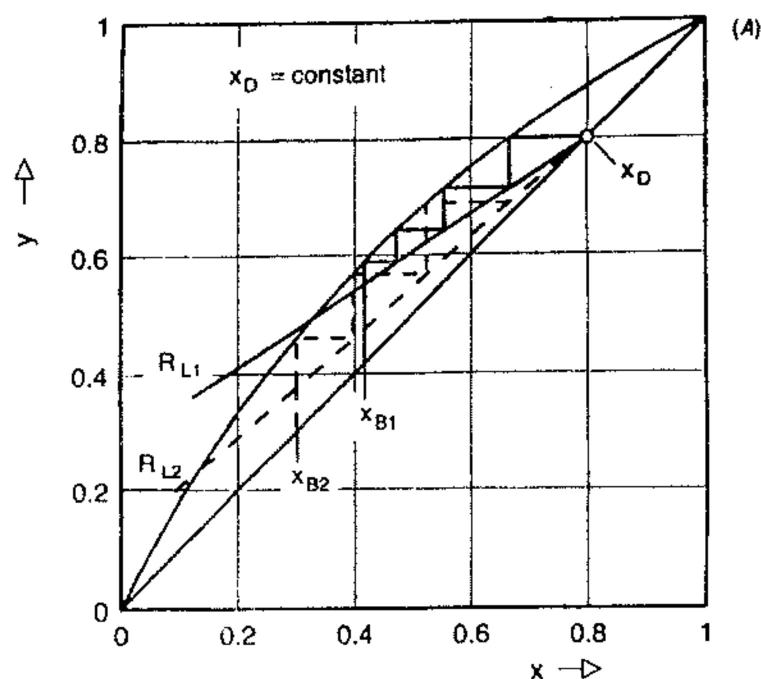
Diện tích A của hình được giới hạn bởi đường cong và hai đường thẳng x_F = const và x_{BC} = const sẽ cho giá trị của tích phân. Như vậy lượng nhiệt Q có thể xác định theo công thức:

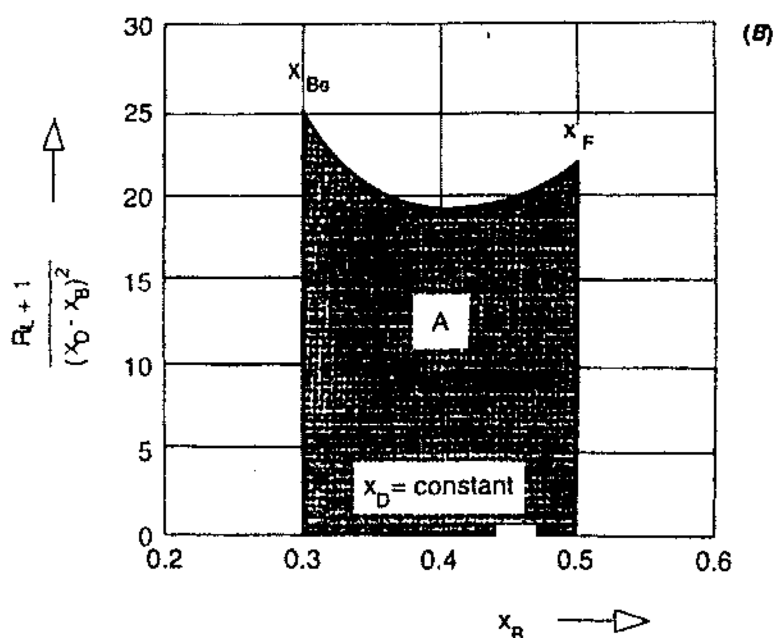
$$\frac{Q}{F.r} = \left(x_D - x_F\right).A \tag{5.21}$$

5.1.2.1. Chưng luyện gián đoạn với x_D = const khi số bậc cân bằng bằng vô cùng

Đối với hỗn hợp lý tưởng khi số bậc cân bằng của tháp $n \to \infty$ thì năng lượng nhỏ nhất cần cấp cho quá trình có thể tính được bằng phương pháp giải tích. Quan hệ giữa nồng độ của lỏng trong bình chưng x_B và chỉ số hồi lưu R_L khi x_D = const được thể hiện bằng công thức:

$$R_L = \frac{1}{(\alpha - 1)}\left(\frac{x_D}{x_B} - \alpha\frac{1 - x_D}{1 - x_B}\right) \tag{5.22}$$





Hình 5.4 Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp hai cấu tử khi x_D = const

A – Đồ thị dùng để xác định quan hệ giữa nồng độ hỗn hợp đáy x_B và chỉ số hồi lưu R_L.

B – Tích phân phương trình (5.20) bằng phương pháp đồ thị.

Đặt công thức tính R_L trên vào công thức (5.20) sẽ rút ra được:

$$\frac{Q_{Min}}{F.r} = (x_D - x_F)\int_{x_F}^{x_{BC}} \frac{1}{(x_D - x_B)^2}\left(\frac{1}{(\alpha-1)}\left(\frac{x_D}{x_B} - \alpha\frac{1-x_D}{1-x_B}\right) + 1\right).dx_B \qquad (5.23)$$

và sau khi lấy tích phân của công thức (5.23) sẽ nhận được phương trình sau:

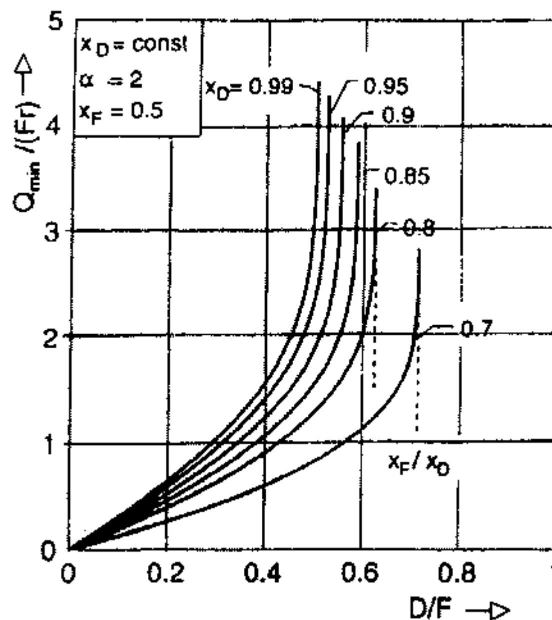
$$\frac{Q_{Min}}{F.r}=\frac{x_D-x_F}{(\alpha-1)x_D(1-x_D)}\left(\alpha x_D \ln\left(\frac{1-x_F}{1-x_{BC}}\right)-((\alpha-1)x_D+1)\ln\left(\frac{x_D-x_F}{x_D-x_{BC}}\right)+(1-x_D).\ln\frac{x_F}{x_{BC}}\right) \quad (5.24)$$

Đồ thị của phương trình trên cho trường hợp $\alpha = 2$ và $x_F = 0,5$ được thể hiện trên hình 5.5. Như trong trường hợp chưng luyện với chỉ số hồi lưu R_L = const, năng lượng cần cấp cho quá trình sẽ tăng vọt khi mà hầu như toàn bộ cấu tử có nhiệt độ sôi thấp đã được tách ra khỏi hỗn hợp. Vì vậy quá trình tách với mức độ tách cao sẽ gặp khó khăn trong cả hai phương án chưng luyện gián đoạn với chỉ số hồi lưu R_L = const và với nồng độ hỗn hợp đỉnh x_D = const.

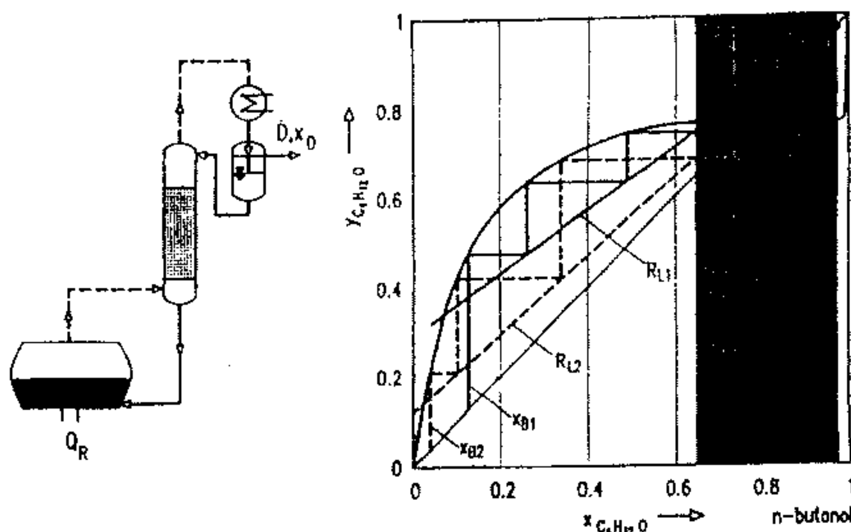
So sánh hai phương án chưng luyện gián đoạn cho thấy năng lượng tiêu hao trong trường hợp x_D = const thấp hơn so với trường hợp R_L = const. Sự khác biệt về tiêu hao năng lượng này sẽ đặc biệt lớn khi cần chưng cất để đạt được độ tinh khiết cao của sản phẩm

5.1.2.2. Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp có độ hòa tan hạn chế trong pha lỏng

Trong thực tế, chưng luyện gián đoạn với nồng độ hỗn hợp đỉnh không đổi x_D = const sẽ phức tạp hơn nhiều do chỉ số hồi lưu phải thay đổi liên tục (hình 5.4). Tuy nhiên khi tiến hành chưng luyện gián đoạn các hỗn hợp (ví dụ hỗn hợp 1- butanol - nước) có vùng tan lẫn hạn chế và có điểm đẳng phí dị thể thì trường hợp chưng luyện gián đoạn với x_D = const sẽ dễ dàng được hiện. Trong trường hợp đặc biệt này, một phần của hiệu ứng tách sẽ được thực hiện bằng lắng phân lớp trong thiết bị lắng phân lớp lỏng - lỏng.



***Hình 5.5.** Năng lượng nhỏ nhất cần cấp cho quá trình chưng luyện gián đoạn ở chế độ nồng độ sản phẩm đỉnh x_D = const. Tiêu hao năng lượng cho quá trình sẽ tiến đến vô cùng khi nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong bình chưng tiến đến không*



Hình 5.6. Chưng luyện gián đoạn hệ hai cấu tử 1– butanol – nước có vùng không tan lẫn và có điểm đẳng phí trong vùng không tan lẫn.

– Vùng bôi đen: vùng không tan lẫn.

Hỗn hợp lỏng hồi lưu về tháp sẽ là hỗn hợp nước bão hòa butanol. Nồng độ của hỗn hợp lỏng hồi lưu sẽ nằm trên biên giới bên trái của vùng không tan lẫn (vùng bôi đen) trên đồ thị McCabe – Thiele (hình 5.6). Trạng thái của pha hơi sẽ được thể hiện bằng giao điểm của đường làm việc với đường bão hòa vì vậy pha hơi sẽ giầu cấu tử butanol. Sau khi ngưng tụ trạng thái của hỗn hợp lỏng sẽ được thể hiện bằng một điểm nằm trong vùng không tan lẫn.

Hai pha lỏng sẽ được tách trong thiết bị lắng – phân lớp thành pha lỏng giàu cấu tử nước (được cho hồi lưu về tháp) và pha lỏng giàu cấu tử butanol sẽ được lấy ra làm hỗn hợp đỉnh. Như vậy sản phẩm đỉnh sẽ có nồng độ không đổi trong suốt quá trình chưng luyện.

Lưu lượng dòng sản phẩm đỉnh D và dòng lỏng hồi lưu L phụ thuộc vào nồng độ pha hơi trên đỉnh tháp. Tại thời điểm bắt đầu, hệ số góc của đường làm việc sẽ nhỏ và nồng độ của dòng hơi trên đỉnh tháp sẽ cao (hình 5.6). Khi đó lưu lượng dòng sản phẩm đỉnh D sẽ lớn và lưu lượng dòng lỏng hồi lưu L sẽ nhỏ (do $D + L$ = const). Tại thời điểm cuối của quá trình chỉ số hồi lưu R_L sẽ tăng cao hơn và nồng độ của dòng hơi trên đỉnh tháp sẽ nhỏ hơn. Dòng lỏng tạo thành sau ngưng tụ hơi sẽ có nồng độ nằm ngay sát biên giới bên trái của vùng không tan lẫn. Vì vậy, theo nguyên tắc đòn bẩy lưu lượng dòng sản phẩm đỉnh D sẽ nhỏ hơn và lưu lượng dòng lỏng hồi lưu sẽ lớn hơn. Như vậy, chưng luyện gián đoạn với nồng độ sản phẩm đỉnh x_D = const và với chỉ số hồi lưu thay đổi trong trường hợp này sẽ tự động được thiết lập mà không cần có tác động từ bên ngoài.

5.1.3. Chưng luyện gián đoạn với năng lượng tiêu tốn nhỏ nhất

Chưng luyện gián đoạn có thể thực hiện theo hai phương án như trên (với x_D = const và R_L = const) nhưng để đạt được cùng một nồng độ và lượng sản phẩm như nhau thì lượng nhiệt Q cần cấp cho quá trình sẽ phải khác nhau. Thông thường, phương án chưng luyện gián đoạn với nồng độ sản phẩm đỉnh không đổi x_D = const cần năng lượng tiêu tốn nhỏ hơn. Tuy nhiên, ở chế độ năng lượng tối ưu, nồng độ hỗn hợp đỉnh sẽ giảm đều đặn và chỉ số hồi lưu phải tăng đều đặn. Để thiết lập quan hệ

giữa chỉ số hồi lưu R_L, nồng độ hỗn hợp đỉnh x_D và nồng độ hỗn hợp trong bình chưng x_B có thể sử dụng nguyên lý cực đại của Pontryagin [Pontryagin và cộng sự, 1962].

Cơ sở của nguyên lý cực đại của Pontryagin chính là hệ phương trình vi phân mô tả sự phụ thuộc của các biến trạng thái của quá trình vào thời gian. Nguyên lý cực đại này về bản chất là sự khái quát các phương trình Lagrange áp dụng cho các hệ để mô tả các hành vi động của các hệ động học [D'souza và Garg, 1984]. Các phương trình Lagrange được hình thành từ các phương trình vi phân chuyển động $\frac{dz}{d\tau}$ và được thiết lập bằng cách lấy đạo hàm riêng của năng lượng tổng E theo mômen m:

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{\partial E}{\partial m} \tag{5.25}$$

Sự phụ thuộc của mômen m vào thời gian lại sẽ nhận được bằng cách lấy đạo hàm riêng năng lượng tổng E theo tọa độ Z:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{\partial E}{\partial z} \tag{5.26}$$

Các phương trình (5.25) và (5.26) là các đặc trưng cơ bản của các hàm thế năng. Năng lượng E của hệ động học chỉ là một ví dụ của hàm thế năng.

Để xác định hàm thế năng của các hệ không phải là hệ động học, Pontryagin đã bắt đầu bằng các phương trình vi phân mô tả sự phụ thuộc vào thời gian của các biến của quá trình, và trên cơ sở đó ông đã đưa ra các hàm thế năng mới – hàm Hamilton H. Hàm H biểu diễn động lực toàn phần cho một quá trình không ổn định. Tương tự như năng lượng E trong các hệ động học, hàm H phải lấy giá trị không đổi trong suốt thời gian diễn ra quá trình. Khi giá trị của H càng cao thì tốc độ của quá trình sẽ càng lớn. Tại thời điểm đầu nếu chọn giá trị H_{Max} cực đại thì sự thay đổi của các biến theo thời gian sẽ là tối ưu.

Áp dụng nguyên lý cực đại của Pontryagin cho chưng luyện gián đoạn được bắt đầu bằng mô tả bản chất vật lý của hành vi của trạng thái không ổn định. Lượng chất lỏng trong bình chưng dB thay đổi sau khoảng thời gian $d\tau$ theo phương trình cân bằng vật chất sẽ có dạng:

$$\frac{dB}{d\tau} = -\frac{G}{R_L + 1} \tag{5.27}$$

Ở đây: G – Lưu lượng dòng hơi được tạo ra bằng cấp nhiệt cho bình chưng và chấp nhận giả thiết G = const.

Phương trình cân bằng vật chất theo cấu tử sẽ có dạng tương tự phương trình Rayleigh:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_B}{x_D - x_B} \tag{5.28}$$

Ở đây: x_B – nồng độ của cấu tử trong bình chưng tại thời điểm τ.

Kết hợp hai phương trình (5.27) và (5.28) rút ra được:

$$\frac{dx_B}{d\tau} = \frac{-G}{(R_L + 1).B}\left(x_D - x_B\right) \tag{5.29}$$

Từ các phương trình (5.27) và (5.29) rút ra được hàm Hamilton:

$$H = \frac{-G}{R_L + 1}\pi_1 + \frac{-G}{\left(R_L + 1\right)B}\left(x_D - x_B\right).\pi_2 \tag{5.30}$$

Hàm H và các thông số π sẽ tương tự như năng lượng E và mômen m của các hệ động học. Như vậy đạo hàm $\frac{\partial H}{\partial \pi_1}$ và $\frac{\partial H}{\partial \pi_2}$ cho biết sự phụ thuộc của các biến B và x_B của chưng luyện gián đoạn vào thời gian (xem phương trình (5.28) và (5.29)).

Phương trình biểu diễn quan hệ sự phụ thuộc của π_1 và π_2 vào thời gian, theo phương trình (5.26), sẽ nhận được từ các đạo hàm riêng $\frac{\partial H}{\partial B}$ và $\frac{\partial H}{\partial x_B}$:

$$\frac{d\pi_1}{d\tau} = \frac{-G}{(R_L+1).B^2}(x_D - x_B)\pi_2 \tag{5.31}$$

và

$$\frac{d\pi_2}{d\tau} = \frac{G}{(R_L+1).B}\left(\frac{\partial x_D}{\partial x_B} - 1\right).\pi_2 \tag{5.32}$$

Thông thường để lấy tích phân hệ phương trình (5.27), (5.29), (5.31) và (5.32) phải dùng các phương pháp tính (ví dụ như dùng phương pháp Simpson hoặc phương pháp Runge– Kutta).

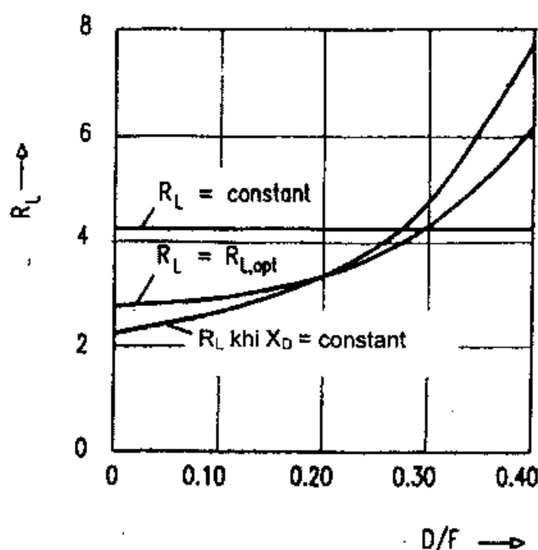
Tại từng bước thời gian $d\tau$ giá trị của hàm Hamilton được coi là không đổi. Khi các biến B, x_B, π_1, π_2 thay đổi thì hàm H chỉ có thể bằng hằng số nếu chỉ số hồi lưu R_L phụ thuộc vào thời gian. Ví dụ, nếu tại thời điểm đầu, chỉ số hồi lưu chọn sao cho hàm Hamilton đạt giá trị cực đại, thì khi đó thay đổi tối ưu theo thời gian của các biến của quá trình đã được xác định. Vì vậy thay đổi thực tế của chỉ số hồi lưu theo thời gian sẽ thể hiện chiến lược thay đổi tối ưu của chỉ số hồi lưu theo thời gian.

Khi tiến hành quá trình với năng lượng vào không đổi (Q = const) thì tối ưu theo thời gian cũng sẽ thể hiện chiến lược chưng luyện gián đoạn với năng lượng tiêu tốn nhỏ nhất.

Để lấy tích phân bằng các phương pháp tính cần phải chọn các giá trị đầu của các thông số π_1 và π_2. Giá trị đầu của π_1 có thể chọn bằng 1 mà sẽ không thu hẹp khoảng nghiệm. Trong khi đó giá trị của π_2 phải âm. Do số hạng $(x_D - x_B)$ cũng là hàm số của chỉ số hồi lưu R_L nên hàm Hamilton $H = f(R_L)$ sẽ có cực đại. Thông thường giá trị của π_1 tăng đều đặn theo thời gian, còn π_2 sẽ có điểm cực đại.

Tích phân bằng phương pháp tính được bắt đầu bằng giá trị R_L sao cho hàm Hamilton đạt giá trị cực đại. Sau đó cho từng bước thời gian $d\tau$, chỉ số hồi lưu R_L ứng với giá trị cực đại của hàm H phải được xác định. Giá trị của hàm H phải không đổi trong suốt quá trình chưng cất. Nếu các giá trị cuối cùng của x_{BC} và B_C không thỏa mãn phương trình cân bằng vật chất thì giá trị chọn lúc đầu của π_2 là sai và cần phải chọn lại, sau đó lặp lại thủ tục trên. Nghiệm sẽ tìm được sau một số lần tính lặp. Để kết thúc quá trình tính lặp nhằm tìm tối ưu theo thời gian và theo năng lượng, sự không thay đổi giá trị của hàm Hamilton H tại lần tính lặp cuối thường được chọn làm tiêu chuẩn dừng quá trình tính toán.

Hình 5.7 biểu diễn sự phụ thuộc của chỉ số hồi lưu tối ưu R_{Lopt} vào lượng hỗn hợp đỉnh $\frac{D}{F}$ [Robinson, 1969].



Hình 5.7. Sự phụ thuộc của chỉ số hồi lưu R_L vào lượng hỗn hợp đỉnh $\frac{D}{F}$.

Sự thay đổi tối ưu của chỉ số hồi lưu nằm giữa hai trường hợp R_L = const và x_D = const

Chỉ số hồi lưu R_{Lopt} tăng đều đặn trong suốt quá trình chưng cất. Tuy nhiên, ở đây chỉ số hồi lưu không tăng nhanh như trong trường hợp chưng luyện gián đoạn với x_D = const. Tại thời điểm bắt đầu, chỉ số hồi lưu R_{Lopt} nhỏ hơn so với trường hợp R_L = const, vì vậy năng lượng tiêu tốn sẽ nhỏ hơn so với trường hợp R_L = const. Năng lượng tiết kiệm được có thể đạt tới 15% [Coward, 1967] và phương án thay đổi chỉ số hồi lưu R_{Lopt} chỉ gặp khó khăn trong một số trường hợp đặc biệt. Trong trường hợp cần có sản phẩm có độ sạch cao, thì chỉ có phương án x_D = const là thích hợp.

Tích phân các phương trình (5.27), (5.29), (5.31) và (5.32) bằng phương pháp số sẽ gặp nhiều phiền hà vì cần phải thiết lập được quan hệ giữa các số hạng $(x_D - x_B)$ và $\frac{\partial x_D}{\partial x_B}$ bằng cách tính từ đĩa sang đĩa. Hơn thế nữa, để tìm được giá trị chỉ số hồi lưu R_L sao cho hàm Hamilton H đạt giá trị cực đại cần rất nhiều thời gian tính toán, vì cực đại của hàm H thường đạt được trong một khoảng thời gian nhất định (chứ không phải tại một giá trị thời gian τ nào đó) và thậm chí trong một số trường hợp cực đại nói chung không tồn tại.

5.1.3.1. Ảnh hưởng của số bậc cân bằng n đến hàm Hamilton H

Cơ sở để xác định chiến lược thay đổi chỉ số hồi lưu tối ưu trong chưng luyện gián đoạn bằng nguyên lý cực đại Pontryagin chính là sự tồn tại cực đại của hàm Hamilton theo biến là chỉ số hồi lưu R_L. Tuy nhiên, cực đại trên sẽ không tồn tại nếu số bậc cân bằng nhỏ (khoảng từ 2 đến 8 bậc tùy thuộc vào cân bằng pha lỏng – hơi). Điều này sẽ được làm sáng tỏ trong ví dụ chưng luyện gián đoạn hệ lý tưởng sau. Xét hai trường hợp giới hạn: khi $n \to \infty$ và khi n = 1. Nếu số bậc cân bằng lớn (n > 8) thì nồng độ hỗn hợp đỉnh sẽ được xác định theo công thức (5.10):

$$x_D = \frac{\alpha x_B}{1+(\alpha-1)x_B}(R_L+1) - R_L.x_B \tag{5.33}$$

Theo công thức này, nồng độ của hỗn hợp đỉnh x_D là hàm tuyến tính của chỉ số hồi lưu R_L. Kết hợp các phương trình (5.30) và (5.33) sẽ rút ra được hàm Hamilton cho trường hợp $n \to \infty$:

$$H_\infty = \frac{-G}{R_L+1}\pi_1 + \frac{-G}{B}\left(\frac{\alpha x_B}{1+(\alpha-1)x_B} - x_B\right)\pi_2 \tag{5.34}$$

Như vậy hàm trên có cấu trúc dạng:

$$H_\infty = \frac{C_1}{R_L+1} + C_2 \tag{5.35}$$

Hàm H_∞ sẽ tăng (hoặc giảm) đơn điệu khi chỉ số hồi lưu R_L giảm (hoặc tăng) và sẽ không có cực trị. Trong trường hợp này chiến lược thay đổi tối ưu chỉ số hồi lưu R_L sẽ tương tự như trong trường hợp chưng luyện gián đoạn với x_D = const. Trong trường hợp $n = 1$, thì nồng độ hỗn hợp đỉnh x_D luôn ở trạng thái cân bằng pha với nồng độ trong bình chưng x_B. Vì vậy:

$$x_D = \frac{\alpha x_B}{1+(\alpha-1)x_B} \tag{5.36}$$

Như vậy ở đây x_D hoàn toàn không phụ thuộc vào chỉ số hồi lưu R_L.

Đặt phương trình (5.36) vào phương trình (5.30) rút ra được biểu thức của hàm Hamiltan cho trường hợp $n = 1$:

$$H_1 = \frac{1}{R_L+1}\left(-G\pi_1 + \frac{-G}{B}\left(\frac{\alpha x_B}{1+(\alpha-1)x_B} - x_B\right)\pi_2\right) \tag{5.37}$$

Hàm trên có dạng:

$$H_1 = \frac{C_1}{R_L+1} \tag{5.38}$$

Hàm Hamilton tăng (hoặc giảm tùy thuộc dấu của C_1) đơn điệu theo sự thay đổi của chỉ số hồi lưu R_L và vì vậy hàm H_1 không có cực đại. Trong trường hợp này, chiến lược thay đổi tối ưu chỉ số hồi lưu tương tự với trường hợp R_L = const và x_D thay đổi, và đây là phương án khả thi duy nhất trong trường hợp này.

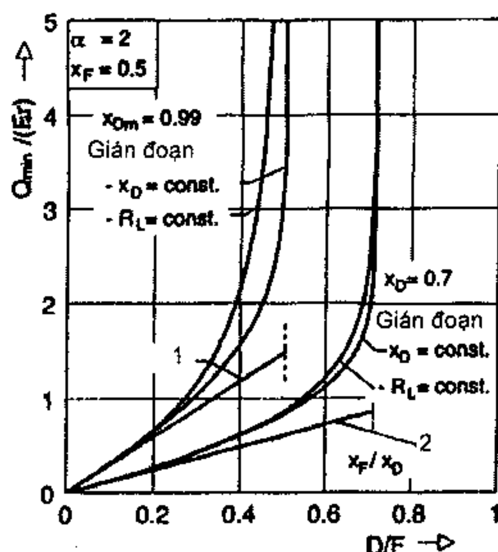
5.1.4. So sánh năng lượng tiêu tốn cho các phương án chưng luyện gián đoạn

So sánh năng lượng tiêu tốn nhỏ nhất cho các phương án chưng luyện khác nhau được thể hiện trên hình 5.8. Xét trường hợp khi cần tách hỗn hợp lý tưởng có hệ số bay hơi tương đối $\alpha = 2$, nồng độ đầu $x_F = 0{,}5$ và số bậc cân bằng $n \to \infty$. Để so sánh xét cả trường hợp chưng luyện liên tục với:

$$\frac{Q_{Min}}{F.r} = \left(\frac{1}{\alpha-1}\left(\frac{x_D}{x_F} + \alpha\frac{1-x_D}{1-x_F}\right)+1\right)\frac{D}{F} \tag{5.39}$$

Đồ thị trên hình 5.8 chỉ cho thấy tất cả các phương án chưng luyện gián đoạn đều tiêu tốn năng lượng cao hơn so với chưng luyện liên tục. Sự khác biệt trên sẽ đặc biệt lớn khi nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong bình chưng tiến dần tới không. Tại thời điểm này $\frac{D}{F} = \frac{x_F}{x_{Dm}}$ và đại lượng $\frac{Q_{Min}}{(F.r)}$

của chưng luyện gián đoạn sẽ tiến tới vô cùng $\left(\frac{Q_{Min}}{(F.r)}\to\infty\right)$. Trong khi đó năng lượng tiêu tốn nhỏ nhất của chưng luyện liên tục lại là hàm tuyến tính của đại lượng $\frac{D}{F}$ và quan hệ tuyến tính vẫn đúng ở ngay cả tại giá trị $\frac{D}{F}=\frac{x_F}{x_{Dm}}$ (tương ứng với trường hợp khi nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong bình chưng tiến tới không). Như vậy, chưng luyện gián đoạn sẽ đặc biệt bất lợi khi cần tách tất cả cấu tử có nhiệt độ sôi thấp có trong hỗn hợp (có nghĩa là cần tách triệt để cấu tử có nhiệt độ sôi thấp).



Hình 5.8. So sánh năng lượng tiêu tốn nhỏ nhất cho chưng luyện liên tục và gián đoạn khi R_L = const hoặc x_D = const. Trong trường hợp tách tinh, chưng luyện liên tục có ưu thế vượt trội so với tất cả các phương án chưng luyện gián đoạn

1 – Chưng luyện liên tục với x_D = 0,99;

2 – Chưng luyện liên tục với x_D = 0,7.

5.2. CHƯNG LUYỆN GIÁN ĐOẠN HỖN HỢP BA CẤU TỬ

Áp dụng phương trình cơ bản của chưng luyện gián đoạn cho hỗn hợp ba cấu tử sẽ được các phương trình sau:

$$\frac{dB}{B}=\frac{dx_{Ba}}{x_{Da}-x_{Ba}};\qquad \frac{dB}{B}=\frac{dx_{Bb}}{x_{Db}-x_{Bb}} \tag{5.40}$$

Các phương trình trên tương tự với phương trình (2.39) của chưng đơn giản (gián đoạn) nhưng ở đây nồng độ của hỗn hợp đỉnh x_{Di} sẽ thay thế cho nồng độ cân bằng y_i^*.

Trong trường hợp tổng quát, để xác định được nồng độ hỗn hợp đỉnh x_{Di} cần phải mô phỏng chính xác tháp chưng luyện (xem phần 3.4). Tuy nhiên, các kết quả của quá trình mô phỏng phiền hà này chỉ đáng tin cậy khi lượng lỏng bị giữ lại trong tháp nhỏ hơn nhiều so với lượng lỏng có trong bình chưng. Nếu điều kiện này không thỏa mãn thì cần phải tiến hành xây dựng mô phỏng động học của tháp (xem phần 5.4).

Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp ba hay nhiều cấu tử thường được tiến hành ưu tiên theo phương án chỉ số hồi lưu R_L = const. Tuy nhiên, chưng luyện gián đoạn với nồng độ hỗn hợp đỉnh x_D = const cho từng chu kỳ cũng vẫn có thể được thực hiện [Block và cộng sự, 1978]. Khi đó, chỉ số hồi lưu phải được khống chế rất chặt chẽ trong toàn bộ thời gian tiến hành quá trình. Trong đại đa số các trường hợp, phương án chưng luyện này không có được các ưu điểm đủ để bù vào các chi phí cho hệ thống phức tạp dùng để khống chế chỉ số hồi lưu.

5.2.1. Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp không có điểm đẳng phí

Hình 5.9 biểu diễn kết quả tính chưng luyện gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử methanol/ethanol/2–propanol theo phương trình (6.40). Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ hỗn hợp đỉnh x_{Di}, nồng độ hỗn hợp đáy x_{Bi} vào tỷ số $\frac{D}{F}$ được thể hiện trên hình 5.9A và 5.9B. Xét trường hợp khi số bậc cân bằng lớn (n = 30), chỉ số hồi lưu lớn (R_L = 20) và cấu tử a được tách ở dạng tinh khiết ở trên đỉnh tháp tại bước đầu tiên của quá trình. Khi đó nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp x_{Ba} trong bình chưng sẽ giảm và đồng thời nồng độ của các cấu tử có nhiệt độ sôi cao hơn b và c sẽ tăng lên.

Sau khi đã tách hết cấu tử có nhiệt độ sôi thấp a, cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian b sẽ là cấu tử dễ bay hơi hơn trong bình chưng và kết quả là cấu tử này sẽ được tách ra ở dạng hỗn hợp đỉnh ở bước thứ hai của quá trình. Tại thời điểm này $\left(\frac{D}{F} = x_{Fa}\right)$ nồng độ hỗn hợp đỉnh sẽ dịch chuyển rõ nét từ $x_{Da} = 1$ sang $x_{Da} = 0$ và từ $x_{Db} = 0$ sang $x_{Db} = 1$. Khi đó, nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian b trong bình chưng sẽ giảm dần. Sau khi đã tách hoàn toàn cấu tử b (khi đó $\frac{D}{F} = x_{Fa} + x_{Fb}$), nồng độ x_{Db} sẽ giảm rõ rệt xuống đến giá trị không và cấu tử có nhiệt độ sôi cao c tinh khiết sẽ được tách ra ở hỗn hợp đỉnh.

Cả ba cấu tử trong hỗn hợp đầu đều được tách ra ở dạng tinh khiết bằng cách chứa các phân đoạn của hỗn hợp đỉnh trong các bình chứa khác nhau. Chiều rộng của vùng chuyển tiếp giữa các sản phẩm đỉnh tinh khiết phụ thuộc trước tiên vào chỉ số hồi lưu R_L và vào số bậc cân bằng n của tháp.

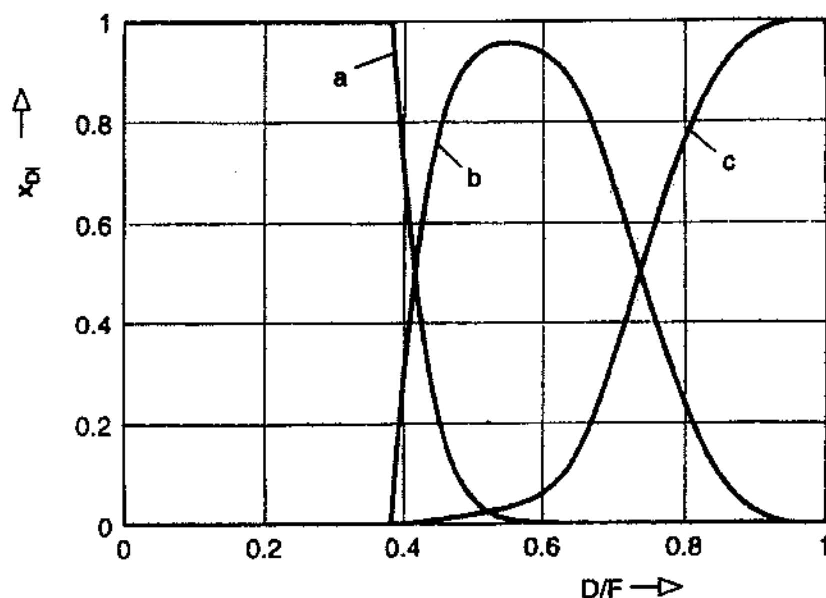
Hình 5.9 minh họa rất tốt các kết quả của quá trình chưng luyện gián đoạn. Tuy nhiên, đối với hỗn hợp ba cấu tử đồ thị nồng độ của hỗn hợp đỉnh và đáy thể hiện trên đồ thị tam giác sẽ giúp hiểu sâu sắc hơn quá trình chưng luyện gián đoạn.

Từ các phương trình (5.40) rút ra:

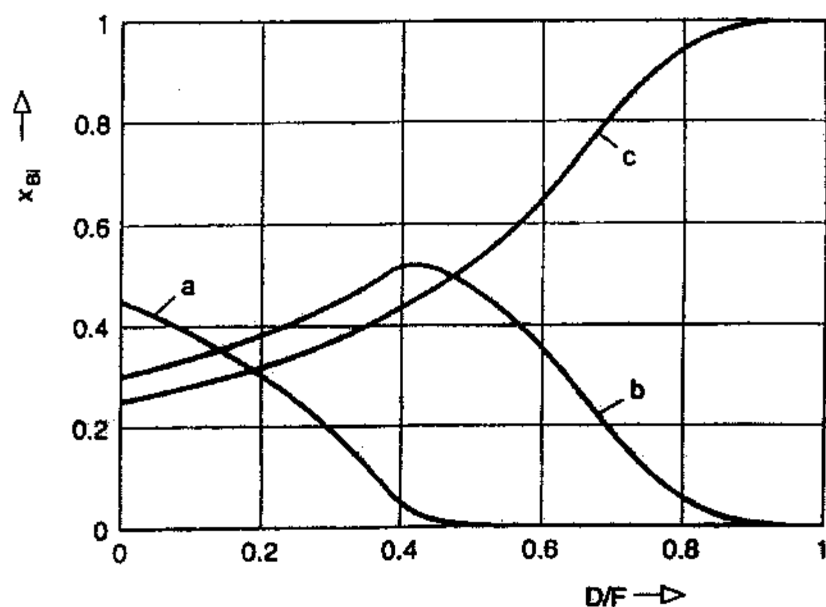
$$\frac{dx_{Ba}}{dx_{Bb}} = \frac{x_{Da} - x_{Ba}}{x_{Db} - x_{Bb}} \qquad (5.41)$$

Quan hệ tuyến tính trên được biểu diễn bằng đường thẳng trên đồ thị tam giác (hình 5.10). Theo phương trình (5.41) nồng độ hỗn hợp đỉnh x_{Di} và hỗn hợp đáy x_{Bi} phải nằm trên đường tiếp tuyến với đường lỏng dư ở trong bình chưng x_{Bi}. Hành vi này tương tự với đường lỏng dư trên hình 2.14. Nếu tháp thực hiện quá trình tách triệt để (tương ứng với chỉ số hồi lưu cao và số bậc cân bằng lớn), thì nồng độ hỗn hợp đỉnh x_{Di} sẽ ở vị trí xa nhất trên đường tiếp tuyến (có nghĩa là nằm trên giao điểm của đường tiếp tuyến với cạnh của đồ thị tam giác).

Ngược lại, khi cần tách cấu tử *a* (chẳng hạn) ra khỏi hỗn hợp bằng chưng luyện gián đoạn, thì nồng độ x_{Bi} của lỏng trong bình chưng sẽ phải thay đổi dọc theo đường thẳng đi qua đỉnh *a*. Hướng thay đổi xuất phát từ đỉnh *a* và được chỉ ra bằng mũi tên trên đồ thị 5.11.



A

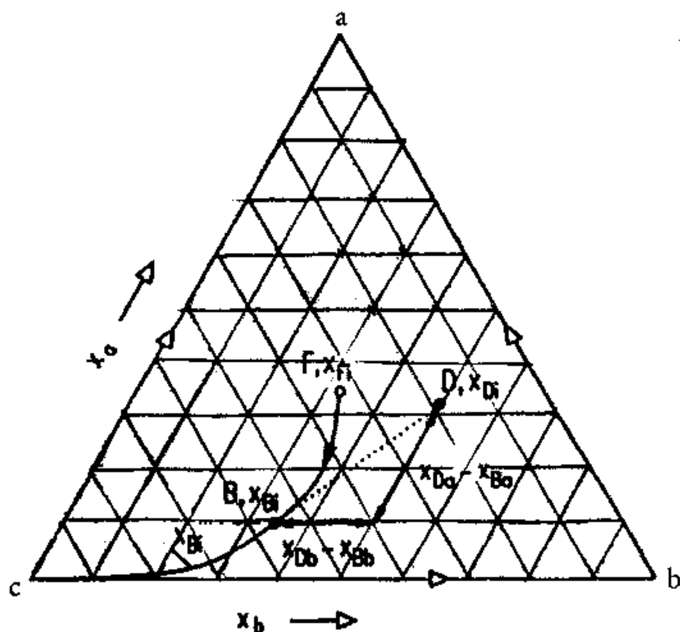


B

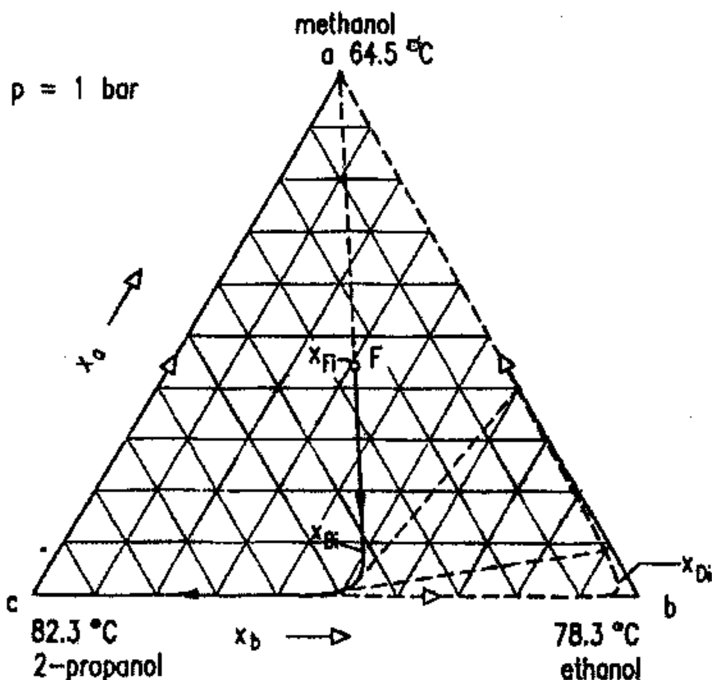
Hình 5.9. Phân bố nồng độ của các cấu tử trong chưng luyện gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử không có điểm đẳng phí Methanol/Ethanol/2 – Propanol với chỉ số hồi lưu R_L = 20 và số bậc cân bằng n = 30.

A – Nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp đỉnh

B – Nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp đáy.



Hình 5.10. Ý nghĩa hình học của phương trình (5.41). Nồng độ x_{Di} của hỗn hợp đỉnh phải nằm trên đường tiếp tuyến với đường cong thay đổi nồng độ x_{Bi} của lỏng trong bình chưng

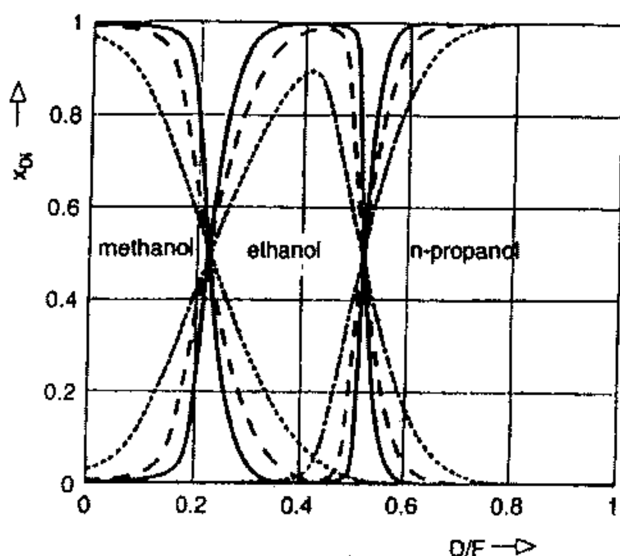


Hình 5.11. Phân bố nồng độ của các cấu tử trong chưng luyện gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử không có điểm đẳng phí Methanol/Ethanol/2 – Propanol với chỉ số hồi lưu R_L = 20 và số bậc cân bằng n = 30 trên đồ thị tam giác

Sau khi trạng thái của lỏng trong bình chưng x_{Bi} đạt được vị trí trên cạnh đáy của tam giác ($x_{Ba} = 0$), thì cấu tử *b* bắt đầu tách ra khỏi hỗn hợp và nồng độ của hỗn hợp sẽ thay đổi dọc theo đường thẳng đi qua đỉnh *b* và hướng về phía đỉnh *c*. Hình 5.9 và 5.11 biểu diễn cùng một quá trình chưng luyện gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử không có điểm đẳng phí (Hỗn hợp Mêtanol – Êtanol – 2 – Propanol).

Phân đoạn trung gian nằm trong khoảng hai sản phẩm tinh khiết kế tiếp nhau sẽ đặc biệt quan trọng đối với quá trình chưng luyện gián đoạn. Lượng của phân đoạn này phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ của hỗn hợp đỉnh theo thời gian. Ảnh hưởng của chỉ số hồi lưu R_L tới đường đi của nồng độ hỗn hợp đỉnh được thể hiện trên hình 5.12 khi số bậc cân bằng ở đây n = 10. Rõ ràng là khi chỉ số hồi lưu R_L tăng chất lượng hỗn hợp đỉnh sẽ tăng lên. Khi chỉ số hồi lưu càng lớn thì mức độ tách sẽ càng cao, và lượng phân đoạn trung gian tạo thành khi chuyển từ sản phẩm tinh khiết này sang sản phẩm tinh khiết kia sẽ càng nhỏ.

Hình 5.13 thể hiện ảnh hưởng của số bậc cân bằng n tới chất lượng hỗn hợp đỉnh tại chỉ số hồi lưu R_L =10. Mức độ tách của hỗn hợp đã được cải thiện đáng kể khi số bậc cân bằng tăng từ 5 lên 10. Khi số bậc n tiếp tục tăng từ 10 đến 20 thì ảnh hưởng của nó tới mức độ tách đã giảm đáng kể. Trong thực tế, khi số bậc cân bằng n tăng lên thì lượng lỏng bị giữ lại trong tháp cũng sẽ tăng lên, tuy nhiên ở đây đã bỏ qua ảnh hưởng của lượng lỏng này đến quá trình. Cần lưu ý là trong đại đa số các trường hợp khi lượng lỏng bị giữ lại trong tháp tăng lên, nó sẽ ảnh hưởng xấu tới khả năng tách của tháp chưng luyện gián đoạn (xem phần 5.4). Như vậy, tăng chỉ số hồi lưu sẽ là phương tiện hiệu quả nhất để cải thiện chất lượng sản phẩm trong chưng luyện gián đoạn.

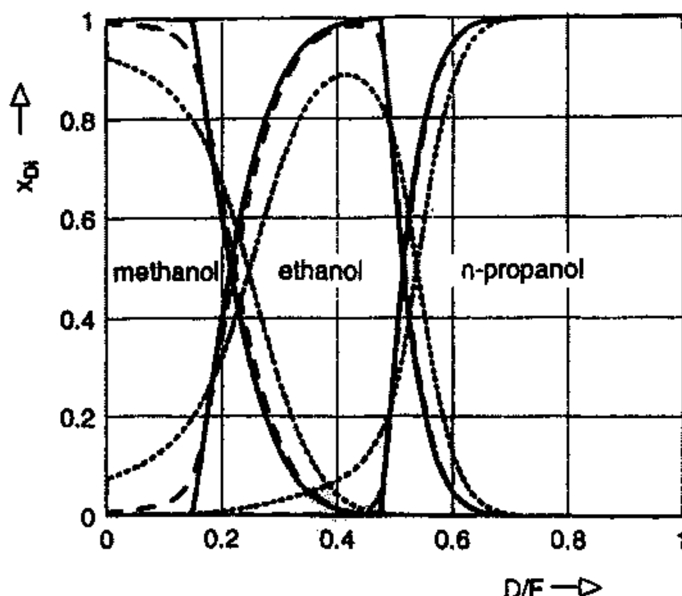


Hình 5.12. Ảnh hưởng của chỉ số hồi lưu R_L đến chất lượng sản phẩm đỉnh của tháp với n = 10; .... R_L = 5; – – – R_L = 10; — R_L = 20

5.2.2. Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp đẳng phí

Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp đẳng phí có đường biên giới chưng cất sẽ phức tạp hơn. Ví dụ xét hệ đẳng phí có đường biên giới chưng cất axêtôn/clorôfoóc/benzen (hình 5.14). Ở đây, đường biên giới chưng cất chạy từ đỉnh của cấu tử có nhiệt độ sôi cao (đỉnh c) tới hỗn hợp đẳng phí cực đại hai cấu tử và chia hệ thành hai vùng chưng cất. Nếu hỗn hợp đầu F nằm ở vùng chưng cất phía trên, thì cấu tử axêtôn tinh khiết có thể tách được ở dạng hỗn hợp đỉnh tại bước tách thứ nhất của chưng luyện gián đoạn. Trạng thái của hỗn hợp đáy B sẽ di chuyển trên đường thẳng theo hướng đi từ đỉnh của axêtôn. Từ giao điểm của đường thẳng này với đường biên giới chưng cất, nồng độ của axêtôn trong hỗn hợp đỉnh sẽ giảm nhanh cho đến khi đạt giá trị tại giao điểm của đường tiếp tuyến với đường biên giới

chưng cất (đường tiếp tuyến là đường ---). Ở bước thứ hai của quá trình chưng luyện gián đoạn, trạng thái của lỏng trong bình chưng thay đổi dọc theo đường biên giới chưng cất và do độ cong của đường biên giới chưng cất nồng độ hỗn hợp đỉnh x_{Da} vẫn tiếp tục giảm nhưng chậm lại [Ewell và Welch 1945; Reinders và de Minjer, 1940]. Hình 5.14B biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ hỗn hợp đỉnh x_{Di} vào lượng sản phẩm đỉnh $\frac{D}{F}$. Sự thay đổi nồng độ này chỉ có thể hiểu được với sự hỗ trợ của hình 5.14A.



Hình 5.13. Ảnh hưởng của số bậc cân bằng n đến chất lượng của sản phẩm đỉnh của tháp tại chỉ số hồi lưu R_L = 10
....n = 5; ----n = 10; —n = 20.

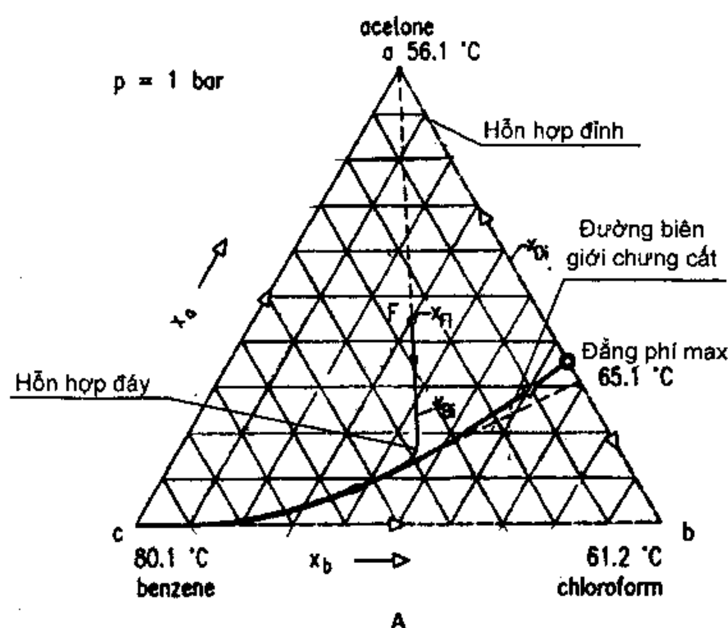
Hình 5.15A biểu diễn sự thay đổi nồng độ của lỏng trong bình chưng của tháp chưng luyện gián đoạn cũng của hệ axêtôn/clorôfoóc/benzen nhưng điểm biểu diễn hỗn hợp đầu *F* nằm ở vùng chưng cất phía dưới. Ở đây cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *b* được tách đầu tiên ở dạng hỗn hợp đỉnh. Vì vậy, trạng thái của lỏng trong bình chưng sẽ di chuyển trên đường thẳng đi qua đỉnh *b*. Từ giao điểm của đường thẳng này với đường biên giới chưng cất cấu tử *b* tinh khiết sẽ không còn được tiếp tục tách. Khi đó nồng độ của cấu tử này sẽ giảm nhanh xuống đến giá trị được xác định bởi giao điểm của đường tiếp tuyến với đường biên giới chưng cất với cạnh của tam giác (đường ---).

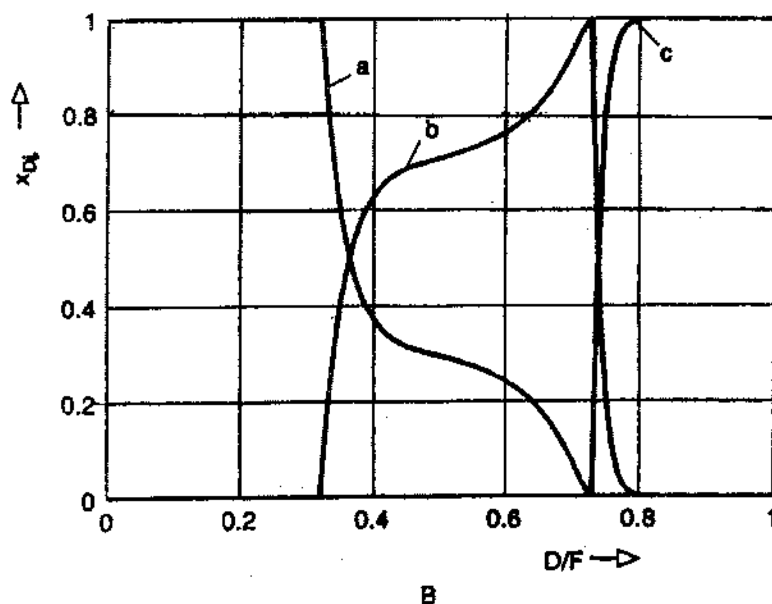
Ở bước thứ hai của quá trình, trạng thái của lỏng ở đáy tháp sẽ thay đổi dọc theo đường biên giới chưng cất. Do đường biên giới chưng cất có độ cong nên nồng độ của cấu tử *b* trong hỗn hợp đỉnh lại một lần nữa sẽ tăng lên.

Hành vi của hệ trong quá trình chưng luyện gián đoạn có thể thấy rõ hơn trên hình 5.15B. Ở bước thứ nhất của quá trình chưng luyện gián đoạn, cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *b* tinh khiết sẽ được tách ra ở dạng sản phẩm đỉnh. Ở bước thứ hai của quá trình, nồng độ cấu tử *b* (x_{Db}) sẽ giảm đến khoảng 0,7 và sau đó lại tăng. Nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* cũng có hành vi tương ứng.

Ở giai đoạn ba của quá trình cấu tử *c* sẽ được tách ra. Như vậy chỉ có cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c* và một phần cấu tử *b* được tách ra ở dạng tinh khiết. Trong khi đó cấu tử *a* không thể tách được ở dạng tinh khiết.

Hệ có điểm đẳng phí cực tiểu cũng có hành vi tương tự. Tuy nhiên, trong trường hợp này bình chưng phải được đặt trên đỉnh của tháp chưng.

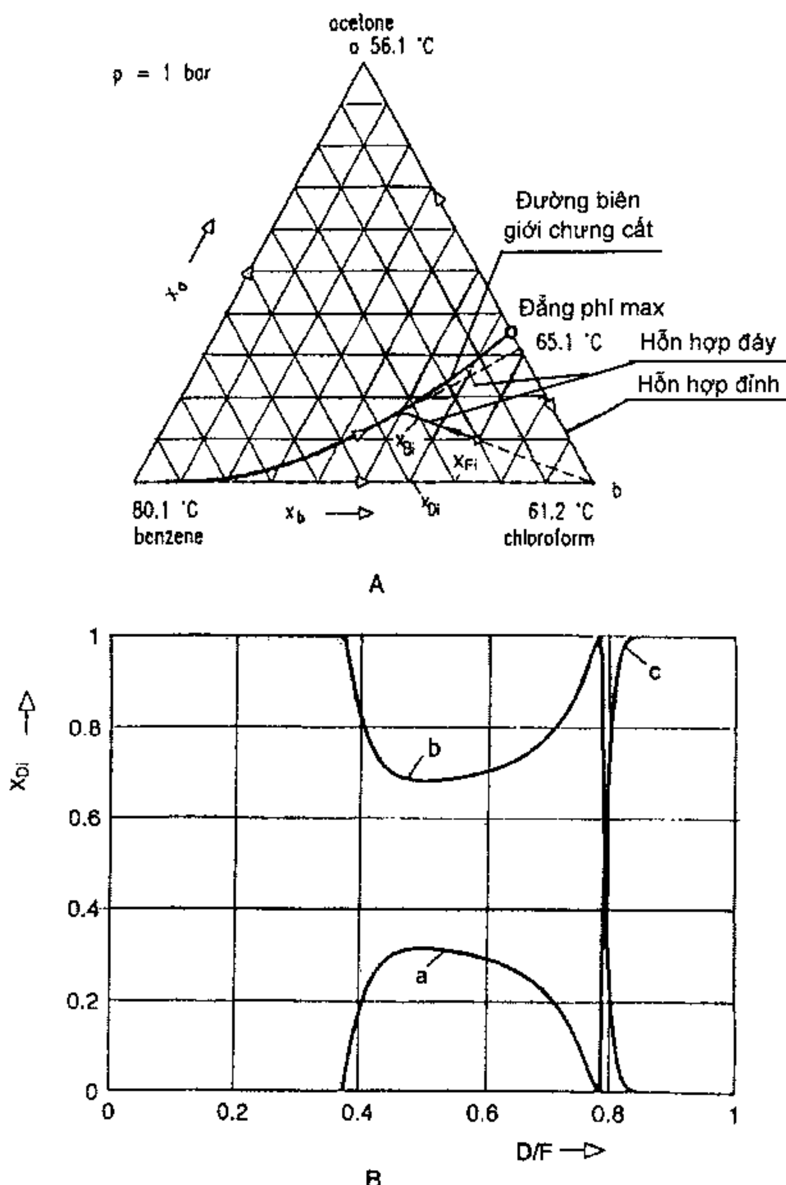




Hình 5.14. Phân bố nồng độ trong tháp chưng luyện gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử Axêtôn/Clorôfoóc/Benzen. Điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F nằm trong vùng chưng cất phía trên.

A – Thay đổi trạng thái của hỗn hợp đáy;

B – Sự phụ thuộc của nồng độ các cấu tử trong hỗn hợp đỉnh x_{Di} vào lượng sản phẩm đỉnh $\frac{D}{F}$



Hình 5.15. Phân bố nồng độ trong tháp chưng luyện gián đoạn hỗn hợp ba cấu tử Axêtôn/Clorôfoóc/Benzen. Điểm biểu diễn hỗn hợp đầu F nằm trong vùng chưng cất phía dưới.

A – Thay đổi trạng thái của hỗn hợp đáy;

B – Sự phụ thuộc của nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp đỉnh x_{Di} vào lượng sản phẩm đỉnh.

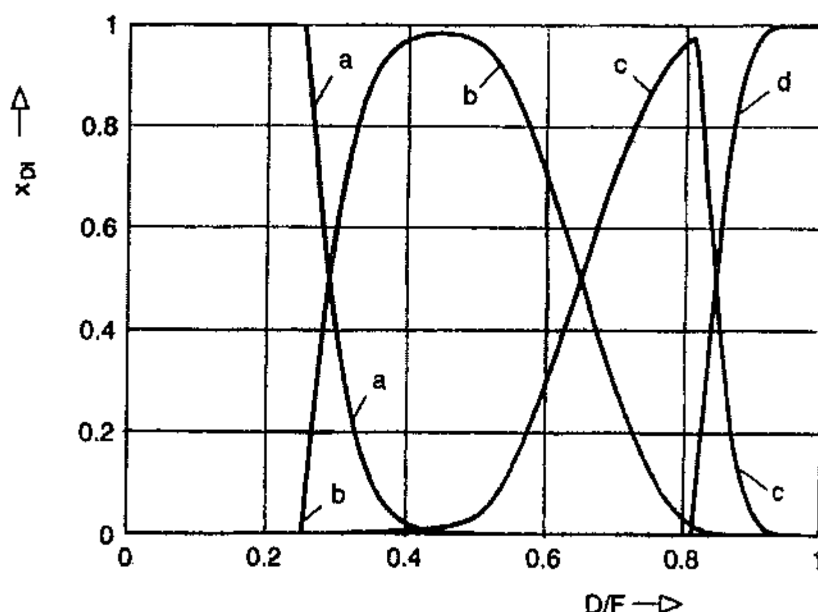
5.3. CHƯNG LUYỆN GIÁN ĐOẠN HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ

Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp nhiều cấu tử cũng tuân theo phương trình Rayleich. Cho cấu tử i bất kỳ của hỗn hợp phương trình có dạng:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_{Bi}}{x_{Di} - x_{Bi}} \tag{5.42}$$

Hệ phương trình trên chỉ có thể giải được bằng các phương pháp số (phương pháp tính). Nồng độ của các cấu tử i trong sản phẩm đỉnh x_{Di} tương ứng với nồng độ của các cấu tử này trong hỗn hợp đáy x_{Bi} sẽ xác định được dựa vào mô hình chính xác của tháp chưng luyện (mô hình MESH).

Kết quả của việc giải mô hình MESH cho tháp chưng luyện gián đoạn hỗn hợp lý tưởng gồm 4 cấu tử ở chế độ chỉ số hồi lưu không đổi $R_L = 5$ với số đĩa của tháp $n = 20$ được thể hiện trên hình 5.16.



Hình 5.16. Chưng luyện gián đoạn hỗn hợp lý tưởng gồm 4 cấu tử với các hệ số bay hơi tương đối $\alpha_{ad} = 10$, $\alpha_{bd} = 3$ và $\alpha_{cd} = 2$.

Số đĩa n = 20; Chỉ số hồi lưu $R_L = 5$; Các cấu tử i của hỗn hợp được tách ở dạng tinh khiết ở các giai đoạn kế tiếp nhau (nồng độ của các cấu tử i ở các giai đoạn $x_{Di} \approx 1,0$).

Thay đổi nồng độ của các cấu tử trong sản phẩm đỉnh cho thấy một cách rõ ràng là các cấu tử này được tách thành công ở dạng tinh khiết bằng phương pháp chưng luyện gián đoạn. Các cấu tử tinh khiết thu được được đựng trong các bình đựng sản phẩm theo thứ tự hệ số bay hơi tương đối giảm dần tại các thời điểm thích hợp.

Hỗn hợp lỏng trong bình chưng trước tiên bị mất dần cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a*. Đồng thời khi đó nồng độ của các cấu tử có nhiệt độ sôi cao hơn *b*, *c* và *d* sẽ tăng lên. Khi hầu như toàn bộ cấu tử *a* đã được tách thì hỗn hợp lỏng trong bình chưng sẽ bắt đầu giảm nồng độ của cấu tử *b* và kế đến là cấu tử *c*. Cuối cùng cấu tử *d* có nhiệt độ sôi cao nhất sẽ nhận được ở dạng tinh khiết ở cả trong lỏng trong bình chưng và trong lỏng của sản phẩm đỉnh.

So sánh các kết quả tách cùng một hỗn hợp trên bằng phương pháp chưng đơn giản và bằng phương pháp chưng luyện gián đoạn cho thấy bằng phương pháp chưng luyện gián đoạn hỗn hợp sẽ được tách triệt để hơn và độ tinh khiết của các phân đoạn sản phẩm sẽ cao hơn. Ngoài ra, nếu tăng số đĩa *n* của tháp chưng luyện và tăng chỉ số hồi lưu R_L thì kết quả tách còn được cải thiện hơn nữa.

Đối với các hỗn hợp rất khó tách có thể áp dụng một chế độ tách đặc biệt để có thể đạt được hiệu quả tách cao hơn. Ở chế độ này, lúc đầu tháp được cho làm việc ở chế độ hồi lưu hoàn toàn ($R \to \infty$) trong một khoảng thời gian nhất định. Sau đó một lượng nhỏ hỗn hợp đỉnh được lấy ra. Hai bước tách trên sau đó được lặp đi lặp lại một số lần. Chế độ tách trên cho phép nhận được hỗn hợp đỉnh rất tinh khiết nhưng lượng nhiệt tiêu tốn sẽ rất cao.

Chế độ làm việc với tiêu tốn năng lượng nhỏ nhất (như trong trường hợp hỗn hợp 2 cấu tử) về nguyên tắc cũng có thể được mở rộng cho trường hợp hỗn hợp nhiều cấu tử. Trình tự tính toán cho trường hợp này đã được trình bày trong [Robinson, 1969]. Ngoài ra, trong chưng luyện gián đoạn cũng có thể tính tới ảnh hưởng của phản ứng hóa học [Reuter et al. 1989].

Trong các thuật toán tính chưng luyện gián đoạn hỗn hợp nhiều cấu tử đã chấp nhận một loạt các giả thiết để đơn giản hóa phần tính toán. Ví dụ, khi tính toán thường chấp nhận đường làm việc là đường thẳng cho mọi trường hợp, nhưng giả thiết này chỉ đúng khi lưu lượng dòng lỏng và dòng hơi đi trong tháp là hằng số.

5.4. ẢNH HƯỞNG CỦA LƯỢNG LỎNG BỊ GIỮ LẠI TRONG THÁP ĐẾN CHƯNG LUYỆN GIÁN ĐOẠN

Trong tháp chưng luyện luôn có một lượng lỏng H_L bị giữ lại trong tháp (trên các đĩa hoặc trong lớp đệm của tháp). Lượng lỏng này có ảnh hưởng rất lớn đến độ tinh khiết và hiệu suất thu được của các sản phẩm. Lượng lỏng H_L sẽ ảnh hưởng tới hiệu suất thu các sản phẩm vì lượng lỏng này sẽ cản trở việc tăng nhanh cũng như giảm nhanh nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp đỉnh. Chính vì vậy khi lượng lỏng H_L tăng lên, lượng các phân đoạn trung gian không đạt chất lượng về nồng độ cũng sẽ tăng lên.

Tuy nhiên, ảnh hưởng của lượng lỏng bị giữ lại trong tháp H_L tới độ tinh khiết của hỗn hợp đỉnh không thật rõ ràng. Các thông tin đã được công bố trong các tài liệu là không nhất quán [Mayur et al., 1971; Stewart et al., 1973; Luyben, 1971]. Một số tác giả lại phát hiện ra là khi lượng lỏng bị giữ lại trong tháp H_L tăng lên thì độ tinh khiết của sản phẩm lại có thể được tăng cường [Zuiderweg, 1953].

Để có thể nghiên cứu ảnh hưởng của lượng lỏng bị giữ lại trong tháp H_L đến chưng luyện gián đoạn thì cần phải xét tới hành vi động của tháp.

Cho tháp chưng luyện gián đoạn các phương trình cơ bản có dạng sau:

– Phương thình cân bằng vật chất theo cấu tử i ($i = 1 \div k$ cấu tử):

$$L_{j-1}.x_{i,j-1} + G_{j+1}.y_{i,j+1} + F_j.z_{i,j} - \left(L_j + S_{L,j}\right)x_{i,j} - \left(G_j + S_{G,j}\right)y_{i,j} = \frac{dH_{L,j}.x_{i,j}}{d\tau} \qquad (5.43)$$

– Phương trình cân bằng pha lỏng – hơi cho cấu tử i ($i = 1 \div k$ cấu tử):

$$y_{i,j} - K_{i,j}.x_{i,j} = 0 \quad \text{với} \quad K_{i,j} = f\left(t_j, p_j, x_{i,j}, y_{i,j}\right) \qquad (5.44)$$

– Phương trình tổng nồng độ phần mol của các cấu tử trong pha lỏng và pha hơi:

$$\sum_{i=1}^{k} x_{i,j} - 1{,}0 = 0 \qquad (5.45)$$

$$\sum_{i=1}^{k} y_{i,j} - 1{,}0 = 0 \qquad (5.46)$$

– Phương trình cân bằng nhiệt lượng (cân bằng enthalpy):

$$L_{j-1}.h_{L,j-1} + G_{j+1}.h_{G,j+1} + F_j.h_{F,j} - \left(L_j + S_{L,j}\right)h_{L,j} - \left(G_j + S_{G,j}\right).h_{G,j} + Q_j = \frac{dH_{L,j}.H_{L,j}}{d\tau} \qquad (5.47)$$

Hệ phương trình trên chỉ khác hệ phương trình viết cho tháp chưng luyện làm việc liên tục (ổn định) ở các số hạng bên vế phải của phương trình cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt, vì ở chế độ làm việc không ổn định, cả vật chất và nhiệt lượng đều có thể tích tụ ở trong tháp.

Các phương trình từ (5.43) đến (5.47) tạo thành hệ phương trình phi tuyến hỗn hợp bao gồm cả các phương trình vi phân và phương trình đại số. Trong hệ phương trình này, cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt được thể hiện bằng các phương trình vi phân, còn các quan hệ khác giữa các biến (ví dụ như các phương trình cân bằng pha, các phương trình giới hạn về phần mol) lại được mô tả bằng các phương trình đại số. Để giải gần đúng hệ phương trình trên, nhiều thuật toán đã được đề xuất. Các thuật toán này được chia thành hai nhóm.

Ở nhóm thứ nhất, thường dùng các thuật toán để tích phân chính xác các phương trình vi phân. Các phương pháp tích phân được dùng trong nhóm thứ nhất là các phương pháp tính dùng thuật toán của Euler [Luyben, 1971], thuật toán sai phân gần đúng [Meadows, 1963], phương pháp Runge – Kutta bậc hai [Robinson, 1970], Runge – Kutta bậc bốn, phương pháp Milne bậc năm [Goldman, 1970] và phương pháp Hamming bậc năm [Keith and Brunet, 1971]. Với tất cả các phương pháp trên, để đạt được độ chính xác và độ ổn định của quá trình giải cần phải chọn khoảng thời gian $d\tau$ khá bé. Vì vậy, quá trình tính toán cần nhiều thời gian [Sadotomo và Miyahara, 1983].

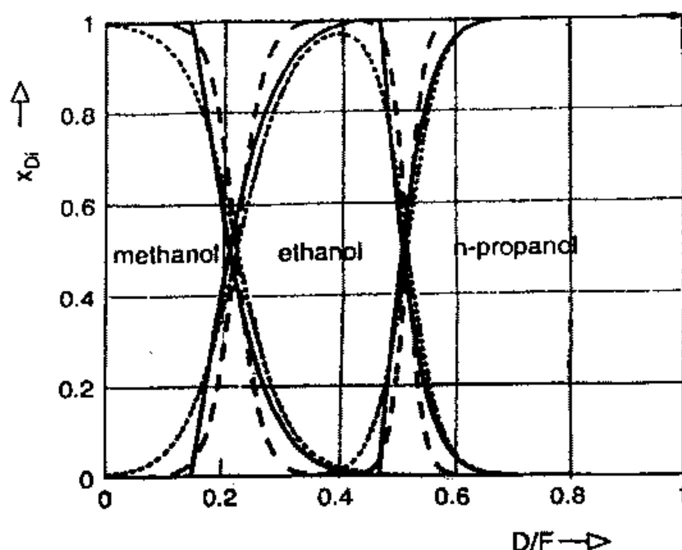
Ở nhóm thứ hai, thường sử dụng các chương trình tính để mô phỏng hành vi ở trạng thái không ổn định của tháp chưng luyện bằng một chuỗi của một số lượng hữu hạn các trạng thái ổn định trong một khoảng thời gian ngắn. Cho mỗi khoảng thời gian $d\tau$ nghiệm của hệ sẽ tìm được dựa vào mô hình toán của quá trình chưng luyện liên tục nhưng có tính tới lượng chất lỏng bị giữ lại trong tháp [Rose ,1979].

Hiệu quả của các thuật toán trong trường hợp này cũng tương tự như trong trường hợp giải mô hình tháp chưng luyện liên tục và không bị ảnh hưởng bởi thời gian tính tích phân [Galindez và Fredenslund, 1988]. Các thuật toán này cho phép giảm đáng kể thời gian tính toán mà không làm giảm độ chính xác của nghiệm [Nad và Spiegel, 1987].

Hình 5.17 biểu diễn kết quả giải hệ phương trình (5.43) đến (5.47) cho chưng luyện gián đoạn hỗn hợp Methanol/Ethanol/2 – Propanol.

Kết quả được quan tâm trước tiên là ảnh hưởng của lượng lỏng bị giữ lại trong tháp đến thay đổi nồng độ của hỗn hợp đỉnh tháp [Block và các cộng sự, 1978]. Nếu lượng lỏng bị giữ lại trong tháp tương đối lớn so với lượng lỏng trong bình chưng thì nó sẽ ảnh hưởng bất lợi tới hỗn hợp đỉnh. Lượng lỏng bị giữ lại trong tháp sẽ làm giảm tốc độ thay đổi nồng độ trong hỗn hợp đỉnh và vì vậy sẽ cản trở việc nhận được các phân đoạn sản phẩm đỉnh có nồng độ cao.

Tuy nhiên, khi lượng lỏng bị giữ lại trong tháp ở mức độ vừa phải thì việc nhận cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian (ethanol) sẽ thuận lợi hơn.



***Hình 5.17.** Ảnh hưởng của lượng chất lỏng bị giữ lại trong tháp H_L (tính bằng phần trăm lượng lỏng trong bình chưng) đến thay đổi nồng độ của hỗn hợp đỉnh: .... H_L = 20%; – – – H_L = 10%; —H_L = 0%.*

5.5. CÁC QUÁ TRÌNH TÁCH CÁC HỖN HỢP KHÔNG CÓ ĐIỂM ĐẲNG PHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHƯNG LUYỆN GIÁN ĐOẠN

Chưng luyện gián đoạn có ưu điểm nổi bật là có thể tách được hỗn hợp nhiều cấu tử thành các cấu tử tinh khiết chỉ bằng một tháp duy nhất. Các cấu tử tinh khiết có thể lấy ra khỏi tháp chưng luyện ở dạng phân đoạn đỉnh theo thứ tự nhiệt độ sôi tăng dần. Tuy nhiên, trong khoảng thời gian ở giữa các phân đoạn chỉ chứa các cấu tử tinh khiết sẽ là các phân đoạn trung gian chứa không chỉ một cấu tử duy nhất. Các phân đoạn trung gian này thường được gọi là các *Slop cut* hoặc *Off cut*. Số lượng và nồng độ của các phân đoạn trung gian phụ thuộc vào hiệu suất tách và vào lượng chất lỏng bị giữ lại trong tháp H_L (hình 5.12, 5.13, 5.17). Trong các tháp có hiệu suất tách cao phân đoạn trung gian thường có khối lượng nhỏ và hầu như chỉ là các hỗn hợp hai cấu tử (ví dụ như trên hình 5.16). Như vậy, phân đoạn trung gian là phân đoạn tiền tinh chế và không đáp ứng được các yêu cầu về tiêu chuẩn của sản phẩm. Tuy nhiên, chất lượng của phân đoạn trung gian tốt hơn nhiều so với hỗn hợp đầu.

Toàn bộ quá trình tách hỗn hợp không có điểm đẳng phí bằng phương pháp chưng luyện gián đoạn bao gồm một dãy các chu trình. Mỗi một chu trình có thể chia thành các bước sau:

– Khởi động ở chế độ hồi lưu hoàn toàn;

– Lấy cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất *a*;

– Lấy phân đoạn trung gian *a* – *b* (Slop cut);

– Lấy cấu tử có nhiệt độ sôi thấp sau cấu tử *a*: cấu tử *b*;

– Lấy phân đoạn trung gian *b* – *c* (Slop cut);

– Lấy phân đoạn của cấu tử *c*;

– v.v.

Sự hoạt động của tháp chưng luyện gián đoạn phụ thuộc nhiều vào việc lấy các phân đoạn trung gian. Một số chiến lược lấy các phân đoạn trung gian đã được đề xuất [Luyben, 1988. Quintero – Marmol và Luyben, 1990].

Các chiến lược này bao gồm các kiểu sau đây: tuần hoàn lại toàn bộ các phân đoạn trung gian (slop cut recycling); chưng luyện các phân đoạn trung gian chỉ gồm hai cấu tử đã tích lũy được và tuần hoàn lại các phân đoạn trung gian vào thời điểm thích hợp.

5.5.1. Tuần hoàn toàn bộ các phân đoạn trung gian

Theo phương án chưng luyện này, toàn bộ các phân đoạn trung gian của mẻ chưng luyện trước được trộn lại với nhau sau đó đưa về bình chưng để trộn với lượng hỗn hợp đầu của mẻ chưng luyện mới. Như vậy so với mẻ chưng luyện trước, mẻ chưng luyện mới này sẽ khác cả về số lượng và về thành phần của hỗn hợp trong bình chưng. Chưng luyện gián đoạn theo phương án trên sẽ đạt được trạng thái ổn định chỉ sau một vài chu trình nhất định [Chiotti và các cộng sự, 1993].

Rõ ràng là phương án chưng luyện gián đoạn ở trên sẽ không phải là phương án hiệu quả nhất vì các phân đoạn trung gian có nồng độ cao hơn lại được đem trộn với hỗn hợp đầu của mẻ chưng mới. Ngoài ra, khi trộn các phân đoạn trung gian của các hỗn hợp hai cấu tử sẽ được hỗn hợp nhiều cấu tử và việc tách hỗn hợp này sẽ gặp nhiều khó khăn và tốn kém hơn so với quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử. Tuy nhiên, phương án chưng luyện gián đoạn trên lại là phương án đơn giản nhất vì vậy có ứng dụng rộng rãi nhất trong thực tế.

5.5.2. Chưng luyện gián đoạn các hỗn hợp trung gian hai cấu tử

Theo phương án này các phân đoạn trung gian của cùng các hỗn hợp hai cấu tử *a* – *b*, *b* – *c*, *c* – *d*,... sẽ được lưu giữ trong các thùng chứa khác nhau và khi lượng các hỗn hợp trung gian này đã tích lũy đủ sẽ tiến hành chưng luyện riêng rẽ từng các hỗn hợp trung gian trên. Các hỗn hợp trung gian mới nhận được khi chưng luyện gián đoạn các hỗn hợp trung gian của chu trình trước lại sẽ được xử lý tiếp theo phương án chưng luyện gián đoạn ở trên.

5.5.3. Tuần hoàn các phân đoạn trung gian vào thời điểm thích hợp

Theo phương án này từng phân đoạn trung gian của chu trình chưng luyện gián đoạn trước được đưa riêng rẽ vào một đĩa thích hợp của tháp để tiến hành mẻ chưng luyện sau vào một thời điểm thích hợp. Ở trường hợp lý tưởng, nồng độ của phân đoạn trung gian được đưa quay về tháp sẽ bằng nồng độ của lỏng tại đĩa tiếp nhận phân đoạn trung gian đi vào tháp. Khi đó sẽ tránh được hiện tượng trộn bất thuận nghịch (về mặt nhiệt động) của các hỗn hợp.

Theo một phiên bản của chiến lược chưng luyện gián đoạn trên, phân đoạn trung gian *a* – *b* sẽ được đổ vào thùng chứa lượng lỏng hồi lưu về tháp, còn phân đoạn trung gian *b* – *c* sẽ được đưa vào tháp ở giai đoạn khởi động của mẻ chưng kế tiếp.

Mục đích của tất cả các thay đổi trên là để tránh làm tổn hại các hỗn hợp trung gian tiền tinh chế chỉ gồm hai cấu tử và để tránh việc trộn các phân đoạn có thành phần khác nhau. Tuy nhiên, phương án chưng luyện gián đoạn trên đòi hỏi phải có hệ thống khống chế và điều khiển quá trình ở mức độ tương đối cao.

5.6. CÁC QUÁ TRÌNH TÁCH CÁC HỖN HỢP ĐẲNG PHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHƯNG LUYỆN GIÁN ĐOẠN

Tách hỗn hợp đẳng phí bằng phương pháp chưng luyện thường gặp nhiều khó khăn vì tại điểm đẳng phí sự khác nhau về nồng độ của các cấu tử trong pha hơi và trong pha lỏng sẽ bằng không. Khi đó sẽ không còn động lực cho quá trình chuyển khối ở trong tháp chưng luyện.

Để tách các hỗn hợp đẳng phí khi đó cần phải có các quá trình phức tạp hơn. Đặc biệt quan trọng và hiệu quả là các quá trình tách hỗn hợp đẳng phí có sử dụng tác nhân tách (tác nhân *e*). Như sẽ trình bày ở phần sau, để tách hỗn hợp đẳng phí hai cấu tử bằng cách sử dụng tác nhân tách cần phải có một hệ thống tách gồm hai và thậm chí là ba tháp chưng luyện.

Khi sử dụng phương pháp tách gián đoạn, các quá trình tách khác nhau chỉ diễn ra trong duy nhất một tháp ở các thời điểm khác nhau. Như vậy, dãy các tháp của quá trình liên tục sẽ được thay thế bởi dãy các chu trình diễn ra chỉ trong một tháp chưng luyện gián đoạn. Vì vậy, để tách các hỗn hợp theo phương thức gián đoạn chỉ cần duy nhất một tháp làm việc ở các điều kiện khác nhau ở tại các thời điểm khác nhau.

Các quá trình chưng luyện gián đoạn có thể gồm ba loại sau đây:

– Các quá trình diễn ra trong một vùng chưng cất;

– Các quá trình diễn ra trong hai vùng chưng cất;

– Các quá trình kết hợp bao gồm ngoài quá trình chưng luyện còn có các quá trình kết hợp khác như quá trình lắng phân lớp lỏng – lỏng, quá trình hấp thụ, quá trình nhả, quá trình trích ly, quá trình hấp phụ và quá trình màng...

5.6.1. Các quá trình tách trong một vùng chưng cất

Loại các quá trình này được Doherty và các cộng sự và một số tác giả khác quan tâm nghiên cứu [Bernot và các cộng sự, 1991]. Hỗn hợp đầu có thể tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực tiểu hoặc cực đại hai cấu tử. Tác nhân tách *e* dùng để tách hỗn hợp phải chọn sao để cả hai sản phẩm *a* và *b* đều phải nằm trong cùng một vùng chưng cất. Điều kiện này sẽ dễ dàng được thỏa mãn nếu như nhiệt độ sôi của tác nhân tách *e* nằm giữa nhiệt độ sôi của các cấu tử *a* và *b* có trong hỗn hợp. Một khả năng khác cũng có thể được chọn khi tác nhân tách *e* hoặc tạo thành với cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* hỗn hợp đẳng phí cực đại có nhiệt độ sôi trung gian, hoặc tạo thành với cấu tử có nhiệt độ sôi cao *b* hỗn hợp đẳng phí cực tiểu có nhiệt độ sôi trung gian (xem bảng 4.6).

Hình 5.18 biểu diễn quá trình tách cho trường hợp các cấu tử *a* và *b* tạo thành hỗn hợp đẳng phí cực đại. Hỗn hợp đầu *F* của hai cấu tử *a* và *b* được đưa vào bình chưng cùng với tác nhân tách *e*. Từ hỗn hợp tạo thành (B1), cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất *a* sẽ được tách ra ở dạng tinh khiết (phân đoạn D1 ở trên đỉnh tháp).

Trong quá trình tiến hành chưng luyện, hỗn hợp lỏng trong bình chưng sẽ giảm dần nồng độ của cấu tử *a*, vì vậy trạng thái của lỏng trong bình chưng sẽ dịch chuyển trên đường thẳng từ điểm B1α đến điểm B1ω. Khi toàn bộ cấu tử dễ bay hơi *a* đã được tách khỏi hỗn hợp thì cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *e* sẽ tạo thành hỗn hợp đỉnh D2 (đây là giai đoạn hai của toàn bộ chu trình). Trạng thái của lỏng trong bình chưng (điểm B2) sẽ dịch chuyển trên cạnh đáy của tam giác về phía đỉnh *b*. Khi tác nhân tách *e* đã được tách hoàn toàn ra khỏi hỗn hợp thì cấu tử có nhiệt độ sôi cao *b* sẽ còn lại trong bình chưng.

Sau khi lấy ra khỏi bình chưng phân đoạn đáy $B2\omega$ thì một chu trình mới của quá trình chưng luyện gián đoạn lại được bắt đầu.

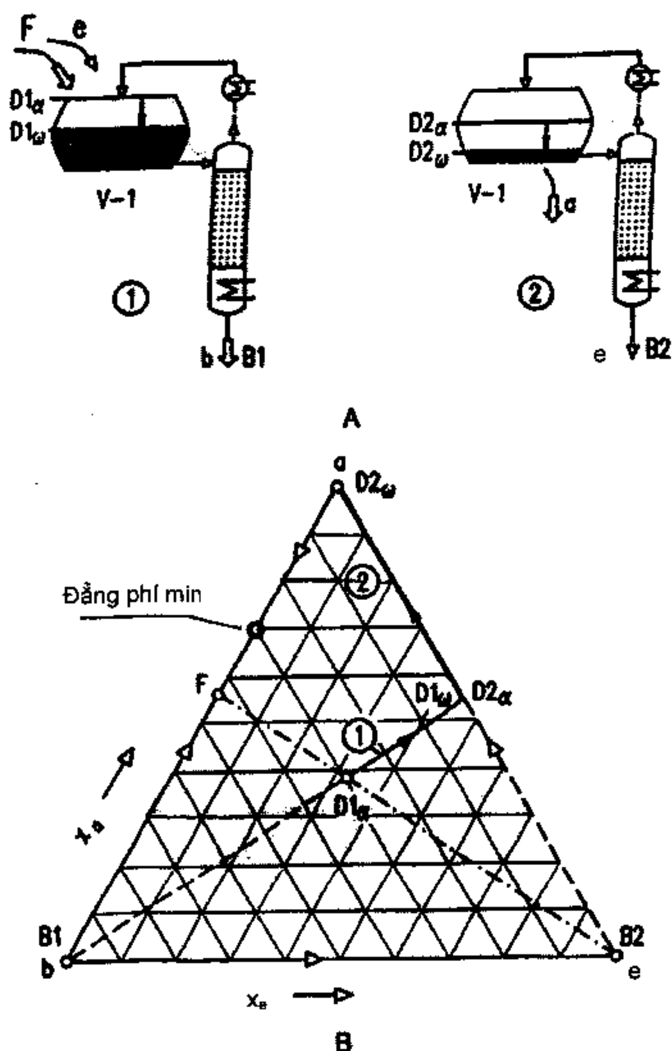
Hình 5.18. Quá trình chưng luyện gián đoạn hỗn hợp hai cấu tử a – b tạo hỗn hợp đẳng phí cực đại bằng tác nhân tách e có nhiệt độ sôi trung gian.

A – Thứ tự tách; B – Thay đổi nồng độ của lỏng trong bình chưng.

Tương tự, quá trình tách hỗn hợp hai cấu tử có điểm đẳng phí cực tiểu bằng phương pháp chưng luyện gián đoạn có sử dụng tác nhân tách *e* có nhiệt độ sôi trung gian được thể hiện trên hình 5.19.

Trong trường hợp này bình chưng phải được đặt trên đỉnh tháp (ở đây tháp chính là đoạn chưng). Tại thời điểm bắt đầu quá trình, hỗn hợp đầu *F* được trộn với tác nhân tách *e* để tạo được hỗn hợp $D1_\alpha$. Khi tiến hành chưng cất, cấu tử có nhiệt độ sôi cao ***b*** sẽ được tách ra ở dạng hỗn hợp đáy B1 (giai đoạn đầu của chu trình tách). Khi cấu tử *b* đã được tách hoàn toàn ra khỏi hỗn hợp thì cấu tử *e* (tác nhân tách) bắt đầu được lấy ra ở dạng hỗn hợp đáy B2 (giai đoạn hai của chu trình tách). Cuối cùng, khi toàn bộ cấu tử *e* đã được tách thì cấu tử ***a*** tinh khiết sẽ còn lại trong bình đựng lỏng.

Các quá trình chưng luyện gián đoạn biểu diễn trên các hình 5.18 và 5.19 có thể kết hợp lại trong sơ đồ có bình chứa ở giữa tháp (hình 5.20). Ở đây, tháp gồm có đoạn luyện và đoạn chưng và cả hai cấu tử có nhiệt độ sôi thấp ***a*** và cấu tử có nhiệt độ sôi cao ***b*** được tách đồng thời từ hỗn hợp.

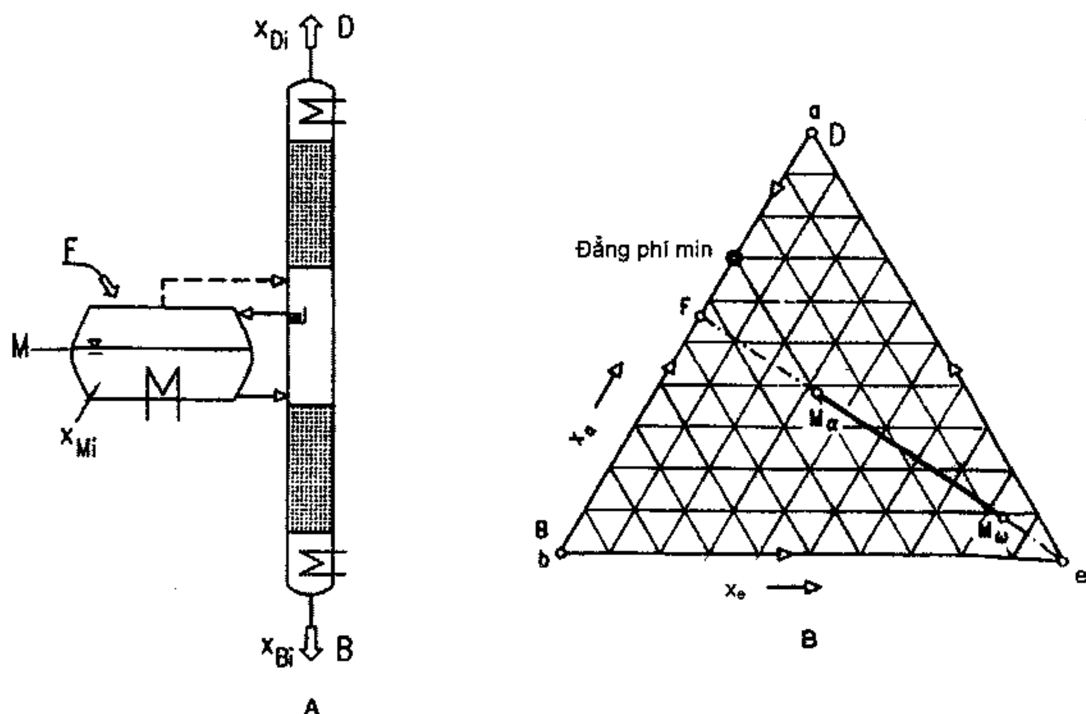


Hình 5.19. Quá trình chưng luyện gián đoạn hỗn hợp hai cấu tử a – b tạo hỗn hợp đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách e có nhiệt độ sôi trung gian. Bình đựng lỏng phải được đặt trên đỉnh tháp.

A – Thứ tự tách; B – Thay đổi nồng độ của lỏng trong bình chứa đỉnh tháp.

Trong quá trình làm việc, nồng độ của lỏng trong bình ở giữa tháp thay đổi theo đường thẳng hướng về đỉnh của tác nhân *e* của đồ thị tam giác từ điểm M_α đến điểm M_ω. Như vậy, tác nhân tách *e* sẽ tích tụ lại trong bình ở giữa tháp và ở mẻ chưng luyện tiếp theo hỗn hợp đầu *F* sẽ được đưa trực tiếp vào bình ở giữa tháp (đã có sẵn tác nhân tách *e* trong đó) và không cần phải xử lý tác nhân tách như trong các trường hợp đã xét ở trên.

Loại các quá trình tách đã xét ở trên dùng để tách các hỗn hợp đẳng phí rất đơn giản và rất đẹp. Tuy nhiên, áp dụng các quá trình này trong thực tế rất ít khi khả thi vì khó chọn được tác nhân tách *e* có nhiệt độ sôi trung gian. Sở dĩ khó chọn được tác nhân tách *e* có nhiệt độ sôi trung gian vì phần lớn các hỗn hợp đẳng phí được tạo thành bởi các cấu tử có nhiệt độ sôi gần nhau, vì vậy sẽ rất khó và thậm chí không thể tìm được tác nhân tách có nhiệt độ sôi trung gian. Các sơ đồ chưng luyện gián đoạn thể hiện trên hình 5.18 và 5.20 chỉ có thể áp dụng để tách hỗn hợp *a* – *b* có nhiệt độ sôi rất khác nhau.



Hình 5.20. Quá trình chưng luyện gián đoạn dùng để tách hỗn hợp đẳng phí hai cấu tử bằng tác nhân tách e trong sơ đồ có bình chứa ở giữa tháp

Hình 5.21. Quá trình chưng luyện gián đoạn dùng để tách hỗn hợp đẳng phí cực đại với tác nhân tách e có nhiệt độ sôi cao

A – Chu trình tách đầy đủ; B – Biểu diễn thay đổi nồng độ của lỏng trong bình chưng trên đồ thị tam giác.

5.6.2. Các quá trình tách trong hai vùng chưng cất

Cho loại các quá trình này đường biên giới chưng cất hoặc bắt đầu, hoặc kết thúc tại điểm đẳng phí hai cấu tử *a* – *b*. Như vậy, do có đường biên giới chưng cất nên hai cấu tử *a* và *b* sẽ nằm ở hai vùng chưng cất khác nhau nhưng liền kề nhau.

Để chọn tác nhân tách *e* phải dựa vào các chỉ tiêu đã trình bày chi tiết trong phần 4.6. Trong trường hợp hỗn hợp đẳng phí cực tiểu, tác nhân tách phải có nhiệt độ sôi thấp nhất hoặc phải tạo thành đẳng phí cực tiểu hai cấu tử có nhiệt độ sôi thấp. Trong trường hợp đẳng phí cực đại, tác nhân tách phải có nhiệt độ sôi cao hoặc phải tạo hỗn hợp đẳng phí hai cấu tử cực đại (xem bảng 4.7).

Quá trình tách hỗn hợp đẳng phí *a* – *b* cực đại với sự trợ giúp của tác nhân tách *e* có nhiệt độ sôi cao được thể hiện trên hình 5.21 [Duessel và Stichlmair, 1995]. Ở đây, đường biên giới chưng cất chạy từ đỉnh *e* đến điểm đẳng phí *a* – *b*. Đường biên giới chưng cất sẽ chia đồ thị tam giác thành hai vùng chưng cất và các cấu tử *a*, *b* nằm ở hai vùng chưng cất khác nhau.

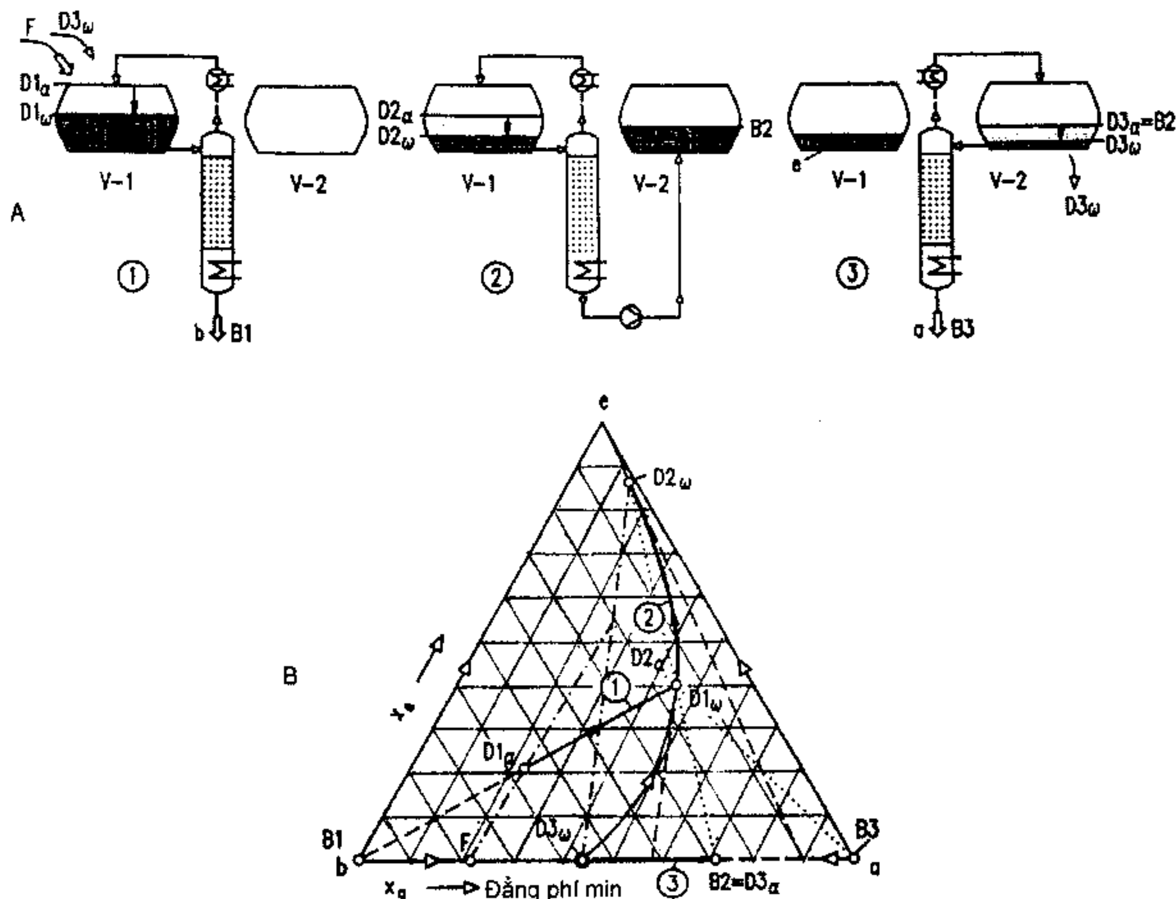
Trong sơ đồ hệ thống chưng luyện gián đoạn này có một tháp chưng luyện (chỉ có đoạn luyện) và cần có hai bình ở dưới đáy tháp. Toàn bộ chu trình chưng luyện gián đoạn sẽ bao gồm ba phần. Khi bắt đầu phần một của chu trình, hỗn hợp đầu *F* sẽ được trộn với phần lỏng dư $B2_\omega$ và $B3_\omega$ của chu trình trước ở trong bình chưng. Điểm biểu diễn của hỗn hợp sau trộn $B1_\alpha$ sẽ nằm trong vùng chưng cất về phía cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất *a* và vì vậy khi tiến hành chưng cất cấu tử *a* tinh khiết sẽ được tách ra ở dạng sản phẩm đỉnh D1 của tháp. Khi đó nồng độ của lỏng trong bình chưng sẽ thay đổi từ điểm $B1_\alpha$ đến điểm $B1_\omega$. Tất cả các điểm biểu diễn trạng thái của lỏng đều nằm trên đường thẳng D1 – $B1_\alpha$ – $B1_\omega$. Phần một của chu trình chưng luyện gián đoạn sẽ kết thúc khi trạng thái $B1_\omega$ của lỏng trong bình chưng sẽ nằm trên đường biên giới chưng cất.

Trong phần hai (giai đoạn hai) của chu trình, trạng thái của lỏng trong bình chưng dịch chuyển dọc theo đường biên giới chưng cất từ điểm $B2_\alpha$ đến điểm $B2_\omega$. Điểm biểu diễn phân đoạn đỉnh sẽ nằm trên đường tiếp tuyến với đường biên giới chưng cất tại điểm B2 – điểm biểu diễn trạng thái của lỏng trong bình chưng tại thời điểm đang xét. Khi mức độ tách cao thì điểm biểu diễn trạng thái của hỗn hợp đỉnh sẽ là giao điểm của đường tiếp tuyến với đường biên giới chưng cất với cạnh bên phải của đồ thị tam giác (hình 5.21B). Như vậy sẽ không có cấu tử tinh khiết nào được tách trong phần hai của chu trình chưng luyện gián đoạn và vì vậy hỗn hợp đỉnh D2 phải được thu gom trong bình chứa V– 2. Theo cân bằng vật chất của phần hai của chu trình, thì điểm biểu diễn trạng thái của hỗn hợp đỉnh D2 phải nằm trên đường thẳng đi qua các điểm $B2_\alpha$ và $B2_\omega$ (đường .... trên hình 5.21B). Ở vào thời điểm cuối của phần hai (giai đoạn hai) phân đoạn $B2_\omega$ giàu cấu tử *e* (tác nhân tách) sẽ ở lại trong bình V – 1.

Trong phần ba (giai đoạn ba) của chu trình chưng cất, lỏng trong bình V – 2 được đun bay hơi và cấu tử *b* tinh khiết được tách ra ở dạng phân đoạn đỉnh của tháp chưng luyện. Trạng thái của lỏng B3 trong bình sẽ dịch chuyển từ điểm $B3_\alpha$ đến điểm $B3_\omega$ (điểm đẳng phí). Ở cuối giai đoạn ba của chu trình chưng luyện phân đoạn $B3_\omega$ sẽ được bơm từ bình V– 2 sang bình V – 1 và được trộn với phần lỏng dư $B2_\omega$ của giai đoạn hai và sau đó sẽ đưa hỗn hợp đầu *F* vào bình V – 1 để bắt đầu chu trình chưng luyện mới.

Một quá trình tương tự như trên sẽ cho phép tách được hỗn hợp đẳng phí cực tiểu hai cấu tử. Trong trường hợp này hai bình V – 1 và V – 2 sẽ được đặt trên đỉnh tháp và tháp sẽ đóng vai trò của đoạn chưng (xem hình 5.22). Khi bắt đầu tiến hành chu trình chưng luyện gián đoạn, hỗn hợp đầu *F*

được trộn với phần lỏng dư $D2_\omega$ của giai đoạn hai (trong đó hầu như chỉ có tác nhân tách *e*) và với phần lỏng dư $D3_\omega$ của giai đoạn ba (= hỗn hợp đẳng phí hai cấu tử) của chu trình trước để được hỗn hợp $D1_\alpha$. Điểm biểu diễn $D1_\alpha$ này nằm trong vùng chưng cất cho phép tách cấu tử có nhiệt độ sôi cao *b* ở dạng hỗn hợp đáy. Trong quá trình chưng luyện) điểm D1 biểu diễn trạng thái của lỏng trong bình V – 1 sẽ dịch chuyển trên một đường thẳng từ điểm $D1_\alpha$ đến điểm $D1_\omega$.



Hình 5.22. Quá trình chưng luyện gián đoạn dùng để tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu hai cấu tử bằng tác nhân tách e có nhiệt độ sôi thấp.

A – Chu trình tách đầy đủ;

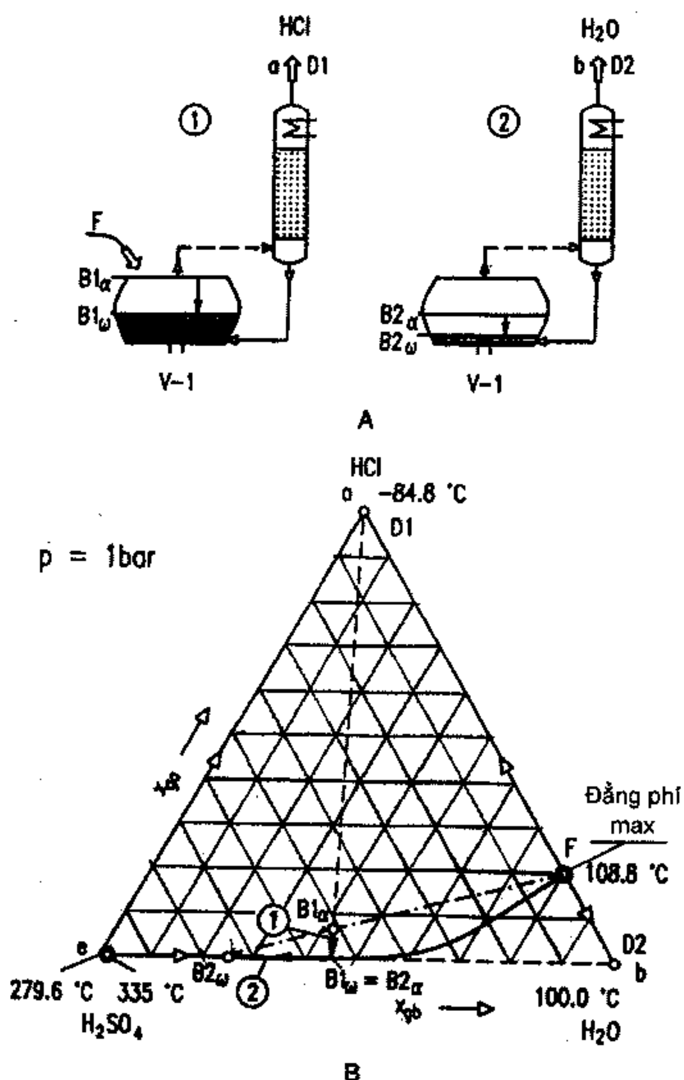
B – Biểu diễn thay đổi nồng độ của lỏng trong bình trên đồ thị tam giác.

Trong giai đoạn hai của chu trình, trạng thái của lỏng trong bình V – 1 sẽ dịch chuyển trên đường biên giới chưng cất từ điểm $D2_\alpha$ đến điểm $D2_\omega$ và hỗn hợp hai cấu tử B2 được lấy ra ở đáy tháp sẽ nằm ở vùng chưng cất phía bên kia đường biên giới chưng cất. Phân đoạn B2 sẽ được lưu trữ trong bình V – 2 và sẽ được tách trong giai đoạn ba của chu trình thành cấu tử *a* tinh khiết và phân đoạn $D3_\omega$.

Quá trình này rất giống với quá trình liên tục được biểu diễn trên hình 4.37. Ở đây cũng cần phải có ba bước tách. Nếu ở quá trình chưng luyện liên tục các bước tách được thực hiện đồng thời trong các tháp khác nhau, thì ở quá trình chưng luyện gián đoạn các bước tách lại được thực hiện chỉ trong một tháp nhưng ở ba chu kỳ khác nhau.

5.6.3. Đơn giản hóa quá trình tách hỗn hợp đẳng phí

Các quá trình biểu diễn trên các hình 5.21 và 5.22 đều bao gồm ba bước tách được thực hiện trong cùng một tháp vào các chu kỳ khác nhau. Đối với một số trường hợp đặc biệt, quá trình chưng luyện gián đoạn có thể được đơn giản hóa. Các phương pháp dùng để đơn giản hóa quá trình chưng luyện gián đoạn cũng tương tự như trong trường hợp chưng luyện liên tục (xem phần 4.6.2.3). Các điều kiện tiên quyết để có thể đơn giản hóa được quá trình tách đã được đề cập chi tiết trong phần nêu trên.



Hình 5.23. Quá trình chưng luyện gián đoạn dùng để tách hỗn hợp HCl – H_2O có điểm đẳng phí cực đại bằng tác nhân tách H_2SO_4.

A – Trình tự tách;

B – Biểu diễn thay đổi của lỏng trong bình chưng.

Một ví dụ có ý nghĩa rất quan trọng trong công nghiệp: đó là quá trình tách hỗn hợp HCl – H_2O có điểm đẳng phí cực đại. Tác nhân tách hợp lý trong trường hợp này được chọn là axít sunphuaric với nồng độ của axít hiệu quả cho quá trình tách khoảng 75% khối lượng. Hỗn hợp đầu *F* được đưa vào bình chưng trong đó đã có chứa tác nhân tách H_2SO_4. Lượng axit này chính là lượng lỏng dư của chu

trình chưng luyện gián đoạn trước (hình 5.23). Sau khi trộn hỗn hợp trong bình chưng sẽ có điểm biểu diễn là $B1_{\alpha}$. Điểm này nằm trong vùng chưng cất để từ đó có thể tách được HCl ở dạng phân đoạn đỉnh tháp. Trong quá trình tiến hành chưng luyện gián đoạn, trạng thái của lỏng trong bình chưng (điểm B1) dịch chuyển từ điểm $B1_{\alpha}$ đến điểm $B1_{\omega}$. Phân đoạn đáy $B1_{\omega}$ hầu như không chứa HCl vì đường biên giới chưng cất nằm ngay sát cạnh đáy của giản đồ tam giác. Khi thực hiện giai đoạn hai của quá trình chưng luyện gián đoạn, nước được tách ra ở dạng phân đoạn đỉnh. Chu trình chưng luyện sẽ kết thúc khi trạng thái của lỏng trong bình chưng (điểm $B1_{\omega}$) đạt được nồng độ của axít sunphuaríc đủ để dùng làm tác nhân tách. Như vậy ở đây chu trình chưng luyện gián đoạn chỉ bao gồm hai giai đoạn tách.

Phương án rất hiệu quả của quá trình tách đã được đơn giản hóa này thường được áp dụng trong thực tế. Phương án này chỉ có nhược điểm duy nhất là lượng tác nhân tách cần cho quá trình là khá lớn. Tuy nhiên, lượng tác nhân tách này sẽ vẫn còn lại trong bình chưng và sẽ lại được dùng để tách hỗn hợp đẳng phí thành hai cấu tử tinh khiết trong các chu trình sau. Như vậy, quá trình này được tiến hành tương tự như quá trình tách hỗn hợp không có điểm đẳng phí.

5.6.4. Các quá trình kết hợp

Đơn giản hóa quá trình chưng luyện gián đoạn hỗn hợp đẳng phí thường được thực hiện bằng cách thay thế một trong các giai đoạn chưng cất bằng một quá trình không phải là chưng cất. Một số ví dụ về các quá trình kết hợp chưng cất với các quá trình khác đã được trình bày trong phần 4.6.3 của các quá trình tách liên tục. Trong phần này sẽ chỉ đề cập tới một số ứng dụng của các quá trình kết hợp khi sử dụng quá trình chưng luyện gián đoạn.

5.6.4.1. Chưng luyện đẳng phí gián đoạn

Một ví dụ rất hay của quá trình kết hợp sử dụng chưng luyện gián đoạn là quá trình tách hỗn hợp đẳng phí êtanol – nước bằng tác nhân tôluen. Loại quá trình này được gọi là các quá trình chưng luyện đẳng phí. Tất cả các đặc điểm chính của hệ êtanol – nước đã được trình bày trong phần 4.6.3.1.

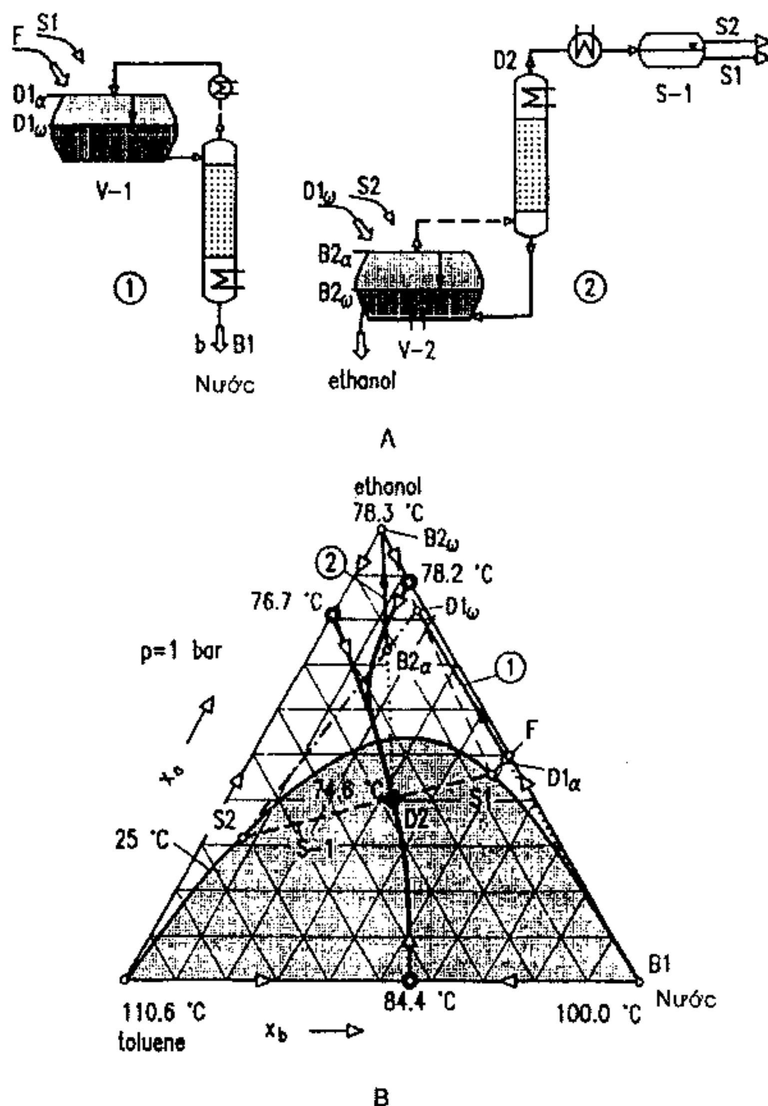
Trong khi sơ đồ quá trình kết hợp làm việc liên tục (hình 4.45) dùng để tách hỗn hợp êtanol – nước bằng tác nhân tôluen bao gồm hai tháp chưng cất và một thiết bị lắng phân lớp lỏng – lỏng thì quá trình kết hợp làm việc gián đoạn sẽ bao gồm các chu trình tách. Mỗi một chu trình sẽ bao gồm hai bước tách bằng chưng cất và một bước lắng phân lớp lỏng – lỏng. Trong trường hợp này, quá trình tách sẽ gồm các chu kỳ tách kế tiếp nhau thay cho các thiết bị (các tháp và thiết bị lắng phân lớp lỏng – lỏng) nối tiếp nhau như trong quá trình làm việc liên tục.

Ở phần thứ nhất của chu trình (hình 5.24), hỗn hợp êtanol – nước và phân đoạn S1 được đưa vào bình V – 1 đặt ở trên đỉnh của tháp. Hỗn hợp $D1_{\alpha}$ nhận được sau khi trộn trong bình V – 1 sẽ có điểm biểu diễn trên đồ thị tam giác ở vùng chưng cất có thể tách được nước tinh khiết ở đáy tháp (tháp làm nhiệm vụ của đoạn chưng). Trong quá trình chưng cất, trạng thái D1 của lỏng trong bình V – 1 sẽ dịch chuyển trên đường thẳng từ điểm $D1_{\alpha}$ đến điểm $D_{1}\omega$ (điểm này nằm ngay sát bên đường biên giới chưng cất)

Ở thời điểm bắt đầu phần hai của chu trình tách, lượng lỏng còn tồn lại $D1_{\omega}$ trong bình V – 1 của phần thứ nhất, được đưa sang bình V – 2 để trộn với phân đoạn S2 và tạo thành phân đoạn $B2_{\alpha}$. Hỗn hợp này được tách bằng chưng cất trong tháp (tháp làm nhiệm vụ của đoạn luyện) để được hỗn hợp đỉnh D2 là hỗn hợp đẳng phí ba cấu tử. Trong quá trình chưng cất, trạng thái của lỏng trong bình chưng

sẽ dịch chuyển trên đường thẳng từ điểm $B2_{\alpha}$ đến $B2_{\omega}$ (hình 5.24B). Ở giai đoạn tách này trạng thái của lỏng trong bình chưng sẽ vượt qua được đường biên giới chưng cất. Khả năng vượt qua đường biên giới chưng cất xảy ra được là do hỗn hợp đẳng phí ba cấu tử D2 ở trong từng vùng chưng cất luôn là hỗn hợp có nhiệt độ sôi thấp. Hỗn hợp đỉnh D2 sau khi ngưng tụ sẽ được tách phân lớp liên tục trong thiết bị lắng phân lớp lỏng – lỏng thành phân đoạn giàu nước S1 và phân đoạn giàu tôluen S2. Các phân đoạn này sẽ được đưa quay về các bình tương ứng V – 1 và V – 2.

Quá trình tách trên sẽ cần phải có hai bình, hai tháp và một thiết bị lắng phân lớp lỏng – lỏng. Quá trình này được gọi tên là quá trình chưng luyện đẳng phí.



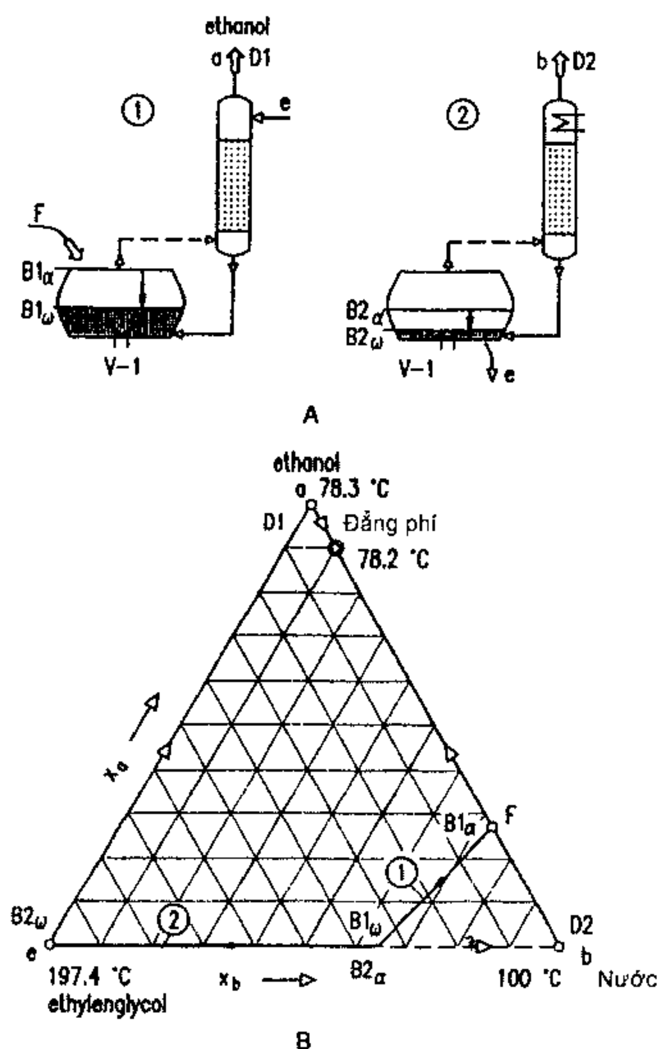
Hình 5.24. Quá trình kết hợp chưng luyện gián đoạn với quá trình lắng phân lớp lỏng – lỏng dùng để tách hỗn hợp êtanol – nước có điểm đẳng phí cực tiểu bằng tác nhân tách tôluen

A – Trình tự tách;

B – Biểu diễn thay đổi nồng độ của lỏng trong các bình.

5.6.4.2. Chưng luyện trích ly gián đoạn

Quá trình tách hỗn hợp bằng phương pháp chưng luyện trích ly cũng có thể được thực hiện theo phương pháp gián đoạn [Safrít và Westerberg, 1996]. Quá trình này sẽ được trình bày trên ví dụ tách hỗn hợp đẳng phí cực tiểu êtanol – nước. Ở phần thứ nhất của chu trình tách, quá trình chưng cất được thay bằng quá trình hấp thụ. Dung môi hấp thụ được chọn phải là chất háo nước và ở trường hợp này êtylen glycol sẽ là sự lựa chọn tốt.



Hình 5.25. Quá trình chưng luyện trích ly gián đoạn dùng để tách hỗn hợp êtanol – nước bằng tác nhân tách êtylen glycol

A – Trình tự tách; B – Biểu diễn thay đổi nồng độ của lỏng trong bình chưng.

Hỗn hợp đầu *F* (êtanol – nước) được đưa vào thùng V – 1 (hình 5.25). Hơi bay lên từ bình chưng sẽ có nồng độ êtanol tăng lên nhưng trong hỗn hợp vẫn còn một lượng nước nhất định. Khi dòng hơi chuyển động ngược chiều với dòng lỏng êtylen glycol ở trong tháp, nước sẽ bị hấp thụ và dòng hơi khi ra khỏi đỉnh tháp sẽ hầu như chỉ chứa êtanol. Dòng hơi này sau khi ngưng tụ sẽ là dòng sản phẩm ở trên đỉnh tháp. Dòng dung môi sau hấp thụ sẽ đi vào bình chưng ở đáy tháp. Trong quá trình tách hỗn hợp ở phần thứ nhất của chu trình, trạng thái của lỏng trong bình chưng sẽ dịch chuyển từ điểm $B1_{\alpha}$ đến điểm $B1_{\omega}$

Phần hai của chu trình sẽ bắt đầu khi toàn bộ êtanol đã được tách ra khỏi hỗn hợp. Ở phần này, hỗn hợp hai cấu tử nước – êtylen glycol sẽ được tách bằng chưng luyện gián đoạn. Phân đoạn ở trên đỉnh tháp sẽ bao gồm chủ yếu là nước, còn lỏng trong bình chưng vào thời điểm cuối của chu trình tách sẽ là êtylen glycol tinh khiết và sẽ được sử dụng làm tác nhân tách cho chu trình tách tiếp theo.

Các quá trình chưng luyện gián đoạn được trình bày trong phần này dùng để tách các hỗn hợp đẳng phí đã chứng tỏ được hiệu quả của các quá trình gián đoạn. Các quá trình này có mức độ hiệu quả tách như các quá trình liên tục, và phức tạp hơn trong tiến hành quá trình tách, nhưng hệ thống thiết bị tách đơn giản hơn so với hệ thống thiết bị làm việc liên tục. Nhược điểm chính của các quá trình làm việc gián đoạn chính là lượng năng lượng cần thiết cho tiến hành quá trình thường cao hơn so với tiêu tốn năng lượng của các quá trình liên tục.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Barolo, M; Guarise, G. B; Ribon, N; Rienzi, S.; Treotta, A.; and Macchietto, S.; "Running Batch Distillation in a Column with a Middle Vessel," *Ind. Eng Chem. Res.* 35 (1996) pp. 4612/4618.
2. Bernot, C.; Doherty, M. F.; and Malone, M. F.; "Feasibility and Separation Sequencing in Multicomponent Batch Distillation," *Chem. Eng. Science* 46 (1991) No. 5/6, pp. 1311/1326.
3. Block, U.; Schoenmakers, H,; and Wolf, D.; "Entwurf und Fahrweise diskontinuierlicher Destillationen," *vt "Verfahrenstechnik"* 12. (1978) No. 10, pp. 678/681.
4. Chiotti, O. J.; Salomone, H. E.; and Iribarren, O. A,; "Selection of Multicomponent Batch Distillation Sequences," *Chem. Eng. Comm.* 119 (1993) pp, 1/21.
5. Coward, I,; "The Time – Optimal Problem in Binary Batch Distillation," *Chem.Eng. Science* 22 (1967) pp. 503/516.
6. Davidyan, A. G,; Kiva, V. N,; Meski, G. A,; and Morari, M,; "Batch Distillation in a Column with a Middle Vessel," *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) No. 18, pp. 3033/3051.
7. Diwekar, U. M,; *Batch Distillation – Simulation, Optimal Design and Control.* Taylor & Francis, Washington, 1995.
8. D'Souza, A. F,; and Garg, Y. K,; *Advanced Dynamics, Modeling and Analysis.* Prentice – Hall, Englewood Cliffs, 1984.
9. Duessel, R.; and Stichlmair, J.; "Separation of Azeotropic Mixtures by Batch Distillation Using an Entrainer," *Computers Chem. Eng.* 19 (1995) Suppl. pp. S113/S118.
10. Galindez, H.; and Fredenslund A.; "Simulation of Multicomponent Batch Distillation Processes," *Computers Chem. Eng.* 12 (1988) No. 4, pp. 281/288.
11. Goldman. M. R.; "Simulating Multicomponent Batch Distillation," *Brit. Chem. Eng.* 15 (1970) No. 11, pp. 1450/1453.
12. Heck, G.; Amold, D.; and Piening, K.; "Entscheidungskriterien fur die optimale Auslegung und Betriebsweise diskontinuierlicher Destillationsanlagen," *Chem . Ing. Tech.* 56 (1984) No. 5.pp. 414/415.
13. Keith. F. M.; and Brunet, J.; "Optimal Operation of a Batch Packed Distillation Column," *Canad. J. Chem. Eng.* 49 (1971), pp. 291.

14. Luyben, W. L.; "Some Practical Aspects of Optimal Batch Distillation Design," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 10 (1971) No. 1, pp. 54/59.

15. Luyben, W. L.; "Multicomponent Batch Distillation 1. Ternary Systems with Slop Recycle," *Ind. Eng. Res.* 27 (1988) No. 4, pp. 642/647.

16. Mayur, D. N.; and Jackson, R.; "Time – Optimal Problems in Batch Distillation for Multicomponent Mixtures and for Columns with Holdup," *Chem. Eng. Journal* 2 (1971) pp. 150/163.

17. Meadows, E. L.; "Multicomponent Batch Distillation Calculations on a Digital Computer," *Chem. Eng. Progr,* Symp. Ser. 59 (1963) pp. 48/55.

18. Meski. A. G.; and Morari, M.; "Design and Operation of a Batch Distillation Column with a Middle Vessel," *Computers. Chem. Eng* 19 (1995) Suppl. pp. S597/S602.

19. Nad, M.; Spiegel, L.; "Simulation of Batch Distillation by Computer and Comparison with Experiment Proc. The Use," *Computers. Chem. Eng,* EFCE (1987), pp. 737/742.

20. Pontryagin, L. S.; Boltyanskii, V. G.; Gamkrelidze, R. V.; and Mishchenko, E.F.; The *Mathematical Theory of Optimal Processes.* Interscience Publishers, New York, 1962.

21. Quintero – Marmol, E.; and Luyben, W. L.; "Multicomponent Batch Distillation 2. Comparison of Alternative Slop Handling and Operation Strategies," *Ind. Eng. Res.* 29 (1990) No. 9. pp. 1915/1921.

22. Reinders, W.; and De Minjer, C. H.; "Vapor– Liquid Equilibria in Ternary Systems, III. The Course of the Distillation Lines in the System Acetone – Chloroform – Benzene," *Rec.Tray. Chim.* 59 (1940) pp. 391/406.

23. Reuter, E.; Wozny, G.; and Jeromin, L.; "Modeling of Multicomponent Batch Distillation Processes with Chemical Reaction and their Control Systems," *Computers. Chem. Eng.* 13 (1989) No. 4/5, pp. 499/510.

24. Robinson, E. R.; "The Optimisation of Batch Distillation Operations," *Chem. Eng. Science* 24 (1969) pp. 1661/1668.

25. Robinson, E. R.; "The Optimal Control of an Industrial Batch Distillation Column," *Chem. Eng. Science* 25 (1970) pp. 921/928.

26. Rose, L. M.; "A Simulation Approach for the Design of Multicomponent Batch Distillation," *Chimia* 33 (1979) No. 2, pp 59/64.

27. Sadotomo, H.; and Miyahara, K.; "Calculation Procedure for Multicomponent Batch Distillation," *International Chemical Engineering* 23 (1983) No. 1, pp. 56/64.

28. Safrit, B. T.; and Westerberg, A. W.; "Improved Operational Policies for Batch Extractive Distillation Columns." Engineering Research Center, Carnegie Mellon University, EDRC 06 – 222 – 1996.

29. Sorensen, E.; and Skogestad, S. "Comparison of Regular and Inverted Batch Distillation," *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) No. 22, pp. 4949/4962.

30. Stewart, R. R.; Weisman, E.; Goodwin, B. M.; and Speight, Ch. E.; "Effect of Design Parameters in Multicomponent Batch Distillation," *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.* 12 (1973) No. 2, pp. 130/136.

Chương 6

TIẾT KIỆM NĂNG LƯỢNG TRONG CHƯNG CẤT

Chưng cất là quá trình tiêu hao nhiều năng lượng, vì vậy vấn đề giảm tiêu hao năng lượng trong quá trình chưng cất có ý nghĩa kinh tế lớn.

Năng lượng cần thiết W dùng để tách một hỗn hợp thành các cấu tử tinh khiết có thể tính theo công thức của King (1980):

$$W = -RT\sum_{i=1}^{k} x_{Fi}\ln(\gamma_i . x_{Fi}). \tag{6.1}$$

Ở đây: k – số cấu tử có trong hỗn hợp;

γ_i – hệ số hoạt độ của cấu tử i trong hỗn hợp F.

Phương trình trên không phụ thuộc vào phương pháp tách hỗn hợp và hầu như mô tả quá trình ngược lại với quá trình trộn các cấu tử thành hỗn hợp.

Năng lượng cấp cho quá trình chưng cất chủ yếu ở dạng nhiệt lượng. Khả năng chuyển đổi nhiệt năng sang công được đặc trưng bằng đại lượng exergy E:

$$E = Q.\frac{T_1 - T_0}{T_1} \tag{6.2}$$

Ở đây: Q – lượng nhiệt; T_1 – nhiệt độ của nguồn nhiệt; T_0 – nhiệt độ của môi trường.

Công W được tiêu thụ có thể tính được dựa vào sự khác nhau giữa exergy tại nhiệt độ đầu vào T_1 và tại nhiệt độ đầu ra T_2 của nguồn nhiệt:

$$W = E_1 - E_2 = Q.T_0\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{6.3}$$

Ở đây: E_1 E_2 – exergy tại đầu vào và đầu ra của nguồn nhiệt.

Như vậy năng lượng W cần thiết cho quá trình phụ thuộc không những vào lượng nhiệt Q mà còn phụ thuộc vào mức nhiệt độ T_1 và T_2.

Trong tháp chưng cất, dòng nhiệt Q_R cấp cho thiết bị đun bay hơi đáy tháp tại nhiệt độ T_R và dòng nhiệt Q_C lấy đi tại thiết bị ngưng tụ trên đỉnh tháp tại nhiệt độ T_C.

Cho tháp chưng cất có thể viết phương trình gần đúng sau:

$$Q_R + Q_C \approx 0 \text{ với } T_R > T_C \tag{6.4}$$

Hiệu số nhiệt độ $T_R - T_C$ thường nằm trong khoảng từ 5 đến 20^{0}C nên mất mát exergy thường là nhỏ. Tuy nhiên trong chưng cất lượng nhiệt cấp cho quá trình thường do dòng nhiệt có nhiệt độ $T_1 > T_R$ và lượng nhiệt lấy đi trong thiết bị ngưng tụ do dòng nước làm nguội thường có nhiệt độ $T_2 < T_C$, vì vậy một lượng exergy lớn hơn so với nhu cầu cần thiết đã bị mất đi trong quá trình tách.

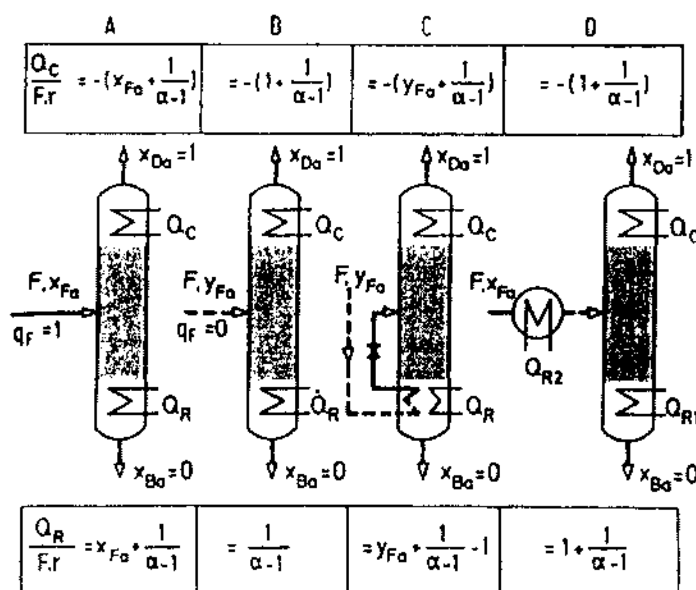
Các giải pháp để tiết kiệm năng lượng trong chưng cất đều nhằm giảm lượng nhiệt cấp cho quá trình Q_R và giảm đến mức có thể hiệu số nhiệt độ $T_1 - T_2$ của dòng nhiệt vào và dòng nhiệt ra.

6.1. THÁP CHƯNG CẤT ĐƠN ĐƠN

6.1.1. Các giải pháp giảm lượng nhiệt cấp cho quá trình chưng cất

Giảm lượng nhiệt cần cấp cho tháp chưng cất đơn Q_R có thể thực hiện tốt nhất bằng cách trao đổi nhiệt hiệu quả giữa các dòng sản phẩm nóng (có nhiệt độ cao) với các dòng hỗn hợp đầu có nhiệt độ thấp và bằng cách sử dụng lớp cách nhiệt cho tháp. Ngoài ra, chỉ số hồi lưu làm việc R_L nên chọn ở mức nhỏ nhất có thể. Chỉ số hồi lưu tối ưu thường nằm trong khoảng $R_L = (1,05 \div 1,1)\ R_{min}$.

Trạng thái nhiệt của hỗn hợp đầu (thể hiện qua yếu tố caloric q_F) có ảnh hưởng rất lớn đến lượng nhiệt tiêu tốn của tháp. Giá trị lý thuyết nhỏ nhất của năng lượng cần thiết cho quá trình chưng cất $\frac{Q_{Min}}{F.r}$ cho hỗn hợp lý tưởng hai cấu tử xem trên hình 6.1.



Hình 6.1. Ảnh hưởng của trạng thái nhiệt của hỗn hợp đầu q_F đến lượng nhiệt tiêu tốn nhỏ nhất của quá trình tách hoàn toàn hỗn hợp lý tưởng hai cấu tử

A – Hỗn hợp đầu ở trạng thái lỏng sôi $q_F = 1$;

B – Hỗn hợp đầu ở trạng thái hơi bão hòa $q_F = 0$;

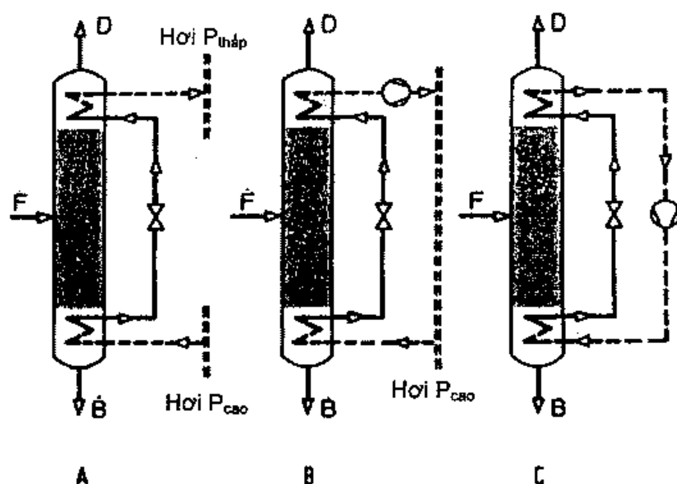
C – Hơi bão hòa của hỗn hợp đầu ngưng tụ gián tiếp trong thiết bị đun bay hơi đáy tháp;

D – Hỗn hợp đầu được bay hơi trước khi vào tháp.

Khi hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng lỏng sôi ($q_F = 1$), lượng nhiệt tiêu tốn cho quá trình lớn hơn một lượng bằng x_{Fa} so với trường hợp hỗn hợp đầu vào tháp ở trạng thái hơi bão hòa ($q_F = 0$). Tuy nhiên, khi hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng hơi thì ẩn nhiệt ngưng tụ chỉ được sử dụng trong đoạn luyện. Chính vì vậy, trước khi đi vào tháp hơi của hỗn hợp đầu được dùng để đun nóng dung dịch ở đáy tháp và sau khi hơi đã ngưng tụ mới cho đi vào tháp (hình 6.1c). Bằng cách này, ẩn nhiệt ngưng tụ sẽ được dùng cho cả đoạn chưng và đoạn luyện của tháp và vì vậy lượng nhiệt cần cấp cho tháp Q_R sẽ giảm thấp hơn. Trong trường hợp này tháp có thể làm việc mà không cần có nguồn nhiệt từ ngoài vào tháp nếu nồng độ y_{Fa} thấp và hệ số bay hơi tương đối α cao. Phương án làm việc này thường được sử dụng trong các quá trình nhiệt độ thấp, nhưng áp suất của hỗn hợp đầu phải cao hơn so với áp suất làm việc của tháp.

Như vậy, hỗn hợp đầu ở dạng hơi hợp lý hơn so với hỗn hợp đầu ở dạng lỏng. Tuy nhiên, không nên thực hiện việc hóa hơi hỗn hợp lỏng đầu trước khi đưa vào tháp (hình 6.1D) vì năng lượng tiêu tốn tổng cộng sẽ cao hơn so với trường hợp hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng lỏng.

Trong trường hợp tháp có nhiều đầu vào với nồng độ của các hỗn hợp đầu vào khác nhau, thì việc chọn các vị trí đầu vào tối ưu và điều khiển chính xác sự hoạt động của tháp là rất quan trọng.



Hình 6.2. Các giải pháp giảm mất mát exergy trong chưng cất.

A – Tạo hơi áp suất thấp từ lỏng ngưng tụ;

B – Nén hơi áp suất thấp để tạo hơi áp suất cao;

C – Sử dụng bơm nhiệt.

6.1.2. Giảm mất mát exergy

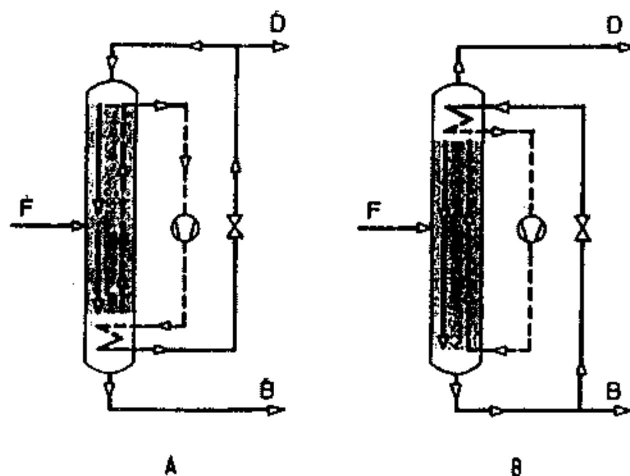
Để giảm mất mát khả năng chuyển đổi nhiệt sang công trong các tháp thường đặt các thiết bị đun bay hơi và ngưng tụ trung gian. Đương nhiên giải pháp này không giảm được lượng nhiệt cần cấp cho quá trình nhưng một phần lượng nhiệt này được cấp tại nhiệt độ thấp hơn và được lấy đi tại nhiệt độ cao hơn và vì vậy sẽ làm giảm đi phần mất mát exergy.

Phương pháp này chỉ có lợi thế khi có các nguồn nhiệt có nhiệt độ khác nhau, hoặc có nhiều đối tượng sử dụng nhiệt khác nhau, hoặc có kết nối nhiệt giữa các tháp chưng cất.

Mất mát exergy cũng có thể được giảm bằng cách sử dụng nhiệt thải ở trên đỉnh tháp để tạo dòng hơi có áp suất thấp (hình 6.2A).

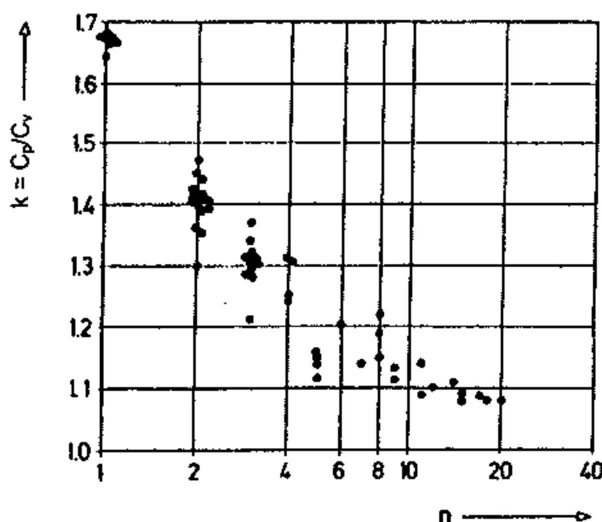
Theo sơ đồ trên sẽ không có lượng hơi nào được "tiêu thụ" trong chưng cất mà chỉ có hơi áp suất cao chuyển sang hơi có áp suất thấp. Như vậy, ở đây không phải là tiêu hao năng lượng mà là tiêu hao exergy. Nếu như không có mạng hơi áp suất thấp thì dòng hơi sau khi được nén sẽ được đưa quay trở lại mạng hơi áp suất cao (hình 6.2B). Phương án trên hình 6.2C là phương án sử dụng hơi tuần hoàn (phương án dùng bơm nhiệt).

Trong phương án bơm nhiệt, việc chọn chất công tác thích hợp cho bơm luôn là vấn đề được đặt ra. Các chất được tách trong tháp có thể được ưu tiên chọn làm chất công tác cho bơm nhiệt. Khi đó như một hậu quả, bơm nhiệt phải được tích hợp lại cùng với tháp chưng cất. Thông thường, việc sử dụng sản phẩm đỉnh làm chất công tác cho bơm nhiệt sẽ thuận lợi hơn (hình 6.3A) so với trường hợp dùng sản phẩm đáy (hình 6.3B).



Hình 6.3. Sơ đồ nguyên lý bơm nhiệt tích hợp khi dùng sản phẩm đỉnh làm chất công tác của bơm (A) và khi dùng sản phẩm đáy làm chất công tác của bơm (B)

Bơm nhiệt tích hợp được sử dụng trong nhiều nhà máy công nghiệp làm việc ở nhiệt độ thấp (Ví dụ các nhà máy sản xuất êtylen). Nhưng trong các quá trình làm việc tại nhiệt độ cao việc sử dụng bơm nhiệt tích hợp sẽ gặp vấn đề khó khăn do các chất có phân tử lượng cao sẽ có tỷ số $k = \dfrac{C_p}{C_v}$ rất nhỏ. Khi số nguyên tử trong phân tử càng lớn thì chỉ số *k* càng nhỏ (hình 6.4). Hậu quả là nhiệt độ của hơi sẽ tăng rất ít khi nén các hợp chất cao phân tử. Vì vậy, ngưng tụ hơi có thể xảy ra trong quá trình nén hơi và có thể làm hỏng bơm. Trong một số trường hợp vấn đề trên có thể được giải quyết bằng phương pháp sử dụng bơm có hiệu suất thấp (Ví dụ, trong trường hợp tách 1,2 dicloêtan từ hỗn hợp các chất có nhiệt độ sôi cao).

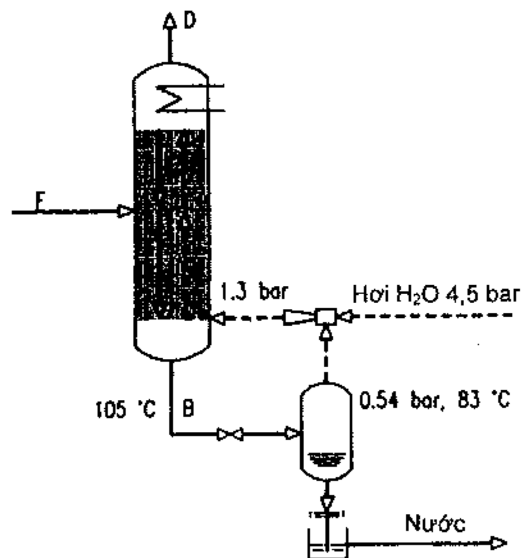


Hình 6.4. Sự phụ thuộc của chỉ số $k = C_p/C_v$ vào số nguyên tử n trong phân tử

Một vấn đề khác sẽ xuất hiện trong sử dụng bơm nhiệt tích hợp là việc khởi động tháp. Trong đại đa số các trường hợp phải sử dụng một thiết bị đun bay hơi bằng hơi đốt đặt ở đáy tháp chuyên dùng để

khởi động tháp. Tuy nhiên, đôi khi cũng có thể sử dụng không khí hoặc nitơ để khởi động tháp. Do các chất khí này có chỉ số $k = \frac{C_p}{C_v}$ rất cao (k = 1,4) nên nhiệt độ sẽ tăng rất cao trong máy nén và nhiệt độ làm việc sẽ tăng dần đến nhiệt độ sôi của hỗn hợp.

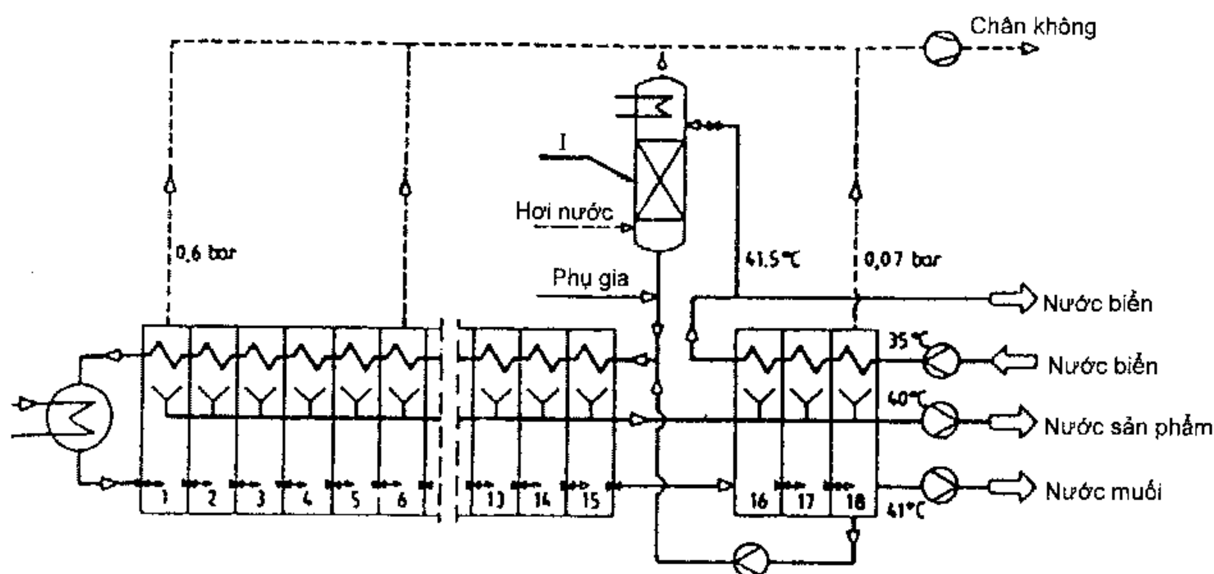
Một phương án khác của bơm nhiệt cũng thường được áp dụng cho tháp chưng cất với sản phẩm đáy là nước sạch (hình 6.5). Sản phẩm đáy (nước) được bơm tuye hút và tại áp suất thấp nước sẽ trở thành quá nhiệt và sẽ bị bay hơi một phần. Trong bơm, hơi này sẽ trộn với hơi sống và đi vào tháp. Quá trình trên sẽ giảm đáng kể lượng hơi sống cần cấp cho quá trình chưng cất. Ở điều kiện làm việc như trên hình 6.5, lượng hơi này giảm được khoảng 30%.



Hình 6.5. Bơm nhiệt cải biến dùng cho tháp chưng cất khi sản phẩm đáy là nước

Một ví dụ khá điển hình về khả năng giảm mất mát exergy đó là quá trình bay hơi nhiều bậc (multiple – Stage – flash (MSF)) dùng để sản xuất nước từ nước biển (nước tách muối). Về nguyên tắc, nước tách muối có thể sản xuất bằng chưng cất một bậc (xem hình 2.1) vì hơi không chứa muối. Tuy nhiên, tiêu hao năng lượng cho quá trình trên sẽ rất cao vì toàn bộ lượng nhiệt dùng để bay hơi được đưa từ nguồn nhiệt ở ngoài vào.

Hình 6.6 biểu diễn sơ đồ nguyên lý điển hình của nhà máy sản xuất nước bằng quá trình bay hơi nhiều bậc. Nước biển nguyên liệu lúc đầu được dùng để làm tác nhân làm nguội tại các bậc bốc hơi và khi đó nó được đun nóng đến 83^{0}C. Sau đó, nước tiếp tục được đun nóng đến 90^{0}C bằng hơi nước có áp suất thấp (130^{0}C) trong thiết bị trao đổi nhiệt. Tiếp theo, nước biển được bốc hơi (áp suất hơi khoảng 0,07 bar) trong thiết bị bay hơi điển hình gồm 18 bậc. Hơi trên được ngưng tụ và lấy ra ngoài làm nước sản phẩm. Lượng nước đưa vào thiết bị gấp khoảng 12,5 lần lượng nước sản phẩm. Để giảm chi phí cho sản xuất nước từ nước biển, phần lớn nước biển được tuần hoàn trở lại. Chỉ có khoảng 30% nước biển được thải đi và được thay bằng nước biển mới.



Hình 6.6. Sơ đồ nguyên lý của quá trình bay hơi nhiều bậc dùng để tách nước từ nước biển
I – Thiết bị tách khí loại tháp đệm

Từ bậc 1 đến bậc 15, trong các ngăn thu hồi nhiệt, trao đổi nhiệt nội bộ trong từng thiết bị trao đổi nhiệt giữa phần đun bay hơi và phần ngưng tụ được thực hiện với các hiệu số nhiệt độ trung bình khoảng 5 ÷ 6^{0}C. Lượng nhiệt do hơi có áp suất thấp cung cấp cho các thiết bị trao đổi nhiệt cuối cùng sẽ lại được thu hồi trong các thiết bị ngưng tụ của các bậc từ 16 đến 18 bằng nước biển bổ sung. Phần này của hệ thống thiết bị được gọi là phần thiết bị thu hồi nhiệt.

Sau bậc thứ 16, nước biển được nhả khí bằng cách sục hơi nước trực tiếp trong tháp đệm để tránh hiện tượng tích tụ khí trơ trong các bậc bốc hơi. Để tránh đóng cặn và tạo bọt cũng như giảm khả năng ăn mòn của nước biển cần phải thêm các chất phụ gia (additives).

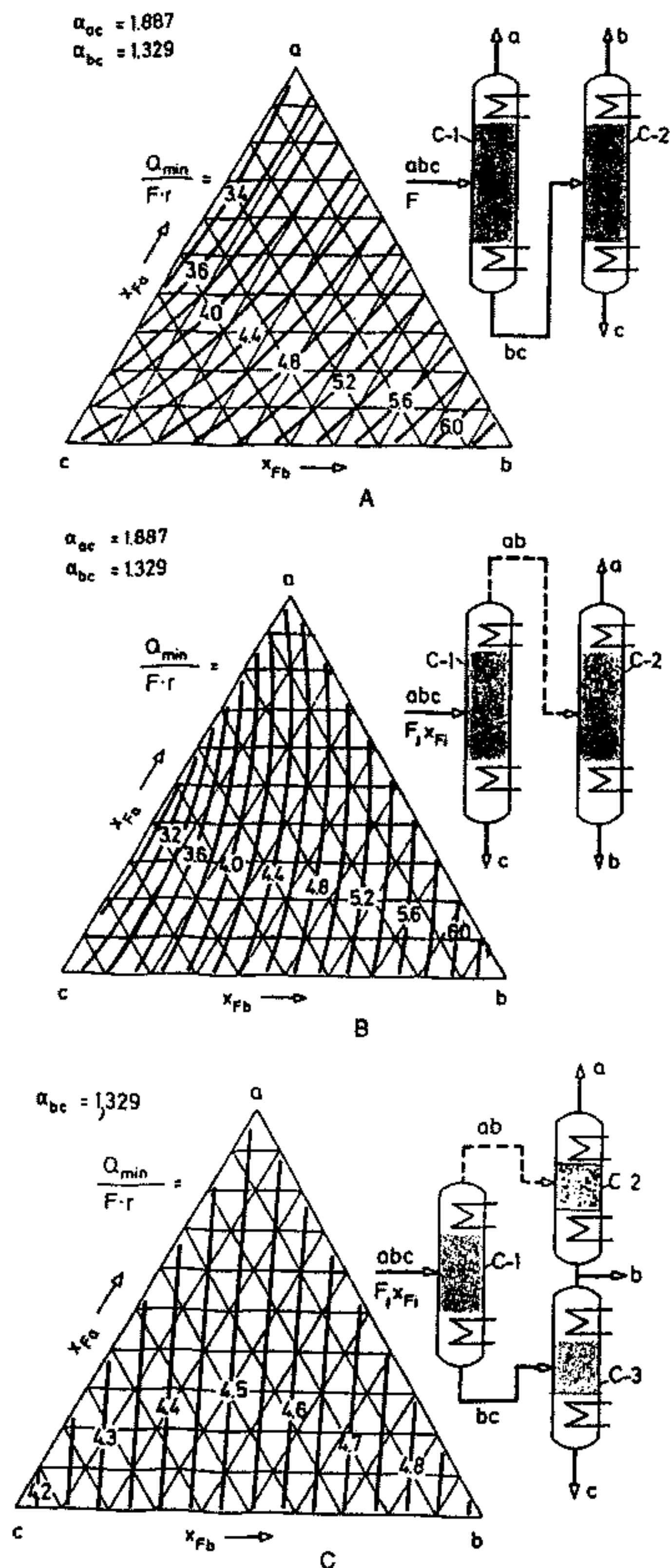
Hiệu suất sử dụng năng lượng của quá trình trên có thể biểu diễn bằng hệ số hoạt động. Đây chính là tỷ số giữa lượng nhiệt cần thiết đưa từ ngoài vào trên ẩn nhiệt hóa hơi của nước. Giá trị của hệ số này ở điều kiện kỹ thuật khả thi nằm trong khoảng 1/(7 ÷ 8). Kết quả là lượng nhiệt bên ngoài cần cấp cho quá trình bằng khoảng 1/7 ẩn nhiệt hóa hơi của nước (2330 kJ/kg). Như vậy, năng lượng cần cho quá trình khoảng 330 kJ (hoặc 0,09 kWh) trên 1 kg nước sản phẩm. Ngoài ra còn cần khoảng 0,005 kWh điện/kg nước sản phẩm.

Những nhà máy sản xuất nước từ nước biển có công suất rất lớn (hơn 1000m^3/ngày) đã được xây dựng. Diện tích bề mặt trao đổi nhiệt của các nhà máy này khoảng 80.000 m^2. Trong các nhà máy này một bậc bốc hơi điển hình có chiều dài khoảng 15 m, rộng 4 m và cao 4 m [Ali El Saie và các cộng sự, 1989].

6.2. THỨ TỰ TÁCH TỐI ƯU HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ

Tách hỗn hợp nhiều cấu tử bằng chưng cất có thể thực hiện theo nhiều thứ tự tách khác nhau (lộ trình tách khác nhau). Kinh phí đầu tư cho hệ thống tách và chi phí vận hành quá trình tách phụ thuộc vào lộ trình tách. Trước hết chi phí vận hành cho quá trình tách phụ thuộc vào giá năng lượng. Sự phụ thuộc này cũng gần đúng cho kinh phí đầu tư cho hệ thống thiết bị tách, vì nếu lượng hơi tiêu tốn càng lớn thì đường kính tháp cũng sẽ càng lớn. Lượng nhiệt cần thiết cho quá trình tách theo các lộ trình khác nhau cho hỗn hợp ba cấu tử sẽ được trình bày ở phần dưới đây.

Lượng nhiệt nhỏ nhất Q_{Min} cần cho quá trình tách hỗn hợp lý tưởng ba cấu tử *a – b – c* thành các cấu tử tinh khiết theo lộ trình *a*, *c* và *a – c* có thể xác định bằng các công thức ở dạng tổng quát (xem chương 3) và được minh họa trên hình 6.7.



Hình 6.7. Sự phụ thuộc của lượng nhiệt tiêu tốn nhỏ nhất $Q_{min}/(F.r)$ vào nồng độ của hỗn hợp đầu trong chưng luyện hỗn hợp ba cấu tử 2,2 dimêtylbutan (a)/2 – mêtylpentan (b)/hexan(c). Hệ số bay hơi tương đối α_{ac} = 1,887; α_{bc} = 1,329.

A – Lộ trình a; B – Lộ trình b; C – Lộ trình a – c.

6.2.1. Lộ trình a

Theo lộ trình *a* (lộ trình nhiệt độ sôi thấp), cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* sẽ được tách trước tiên ở dạng sản phẩm đỉnh. Hỗn hợp hai cấu tử còn lại *b* – *c* được đưa sang tiếp liệu cho tháp C – 2 và tách thành *b* và *c*. Nếu hỗn hợp đầu vào tháp ở dạng lỏng sôi thì lượng nhiệt tối thiểu cần cấp cho tháp C – 2 được tính theo công thức:

$$\frac{Q_{R_1Min}}{F.r} = \left(R_{L_aMin} + 1\right)x_{Fa} \quad (6.5)$$

Ở đây: r – ẩn nhiệt hóa hơi mol của hỗn hợp đầu;

$R_{La,min}$ – chỉ số hồi lưu nhỏ nhất (xác định theo công thức (3.88) cho lộ trình a).

Lượng nhiệt cần thiết nhỏ nhất cần cấp cho tháp C – 2:

$$\frac{Q_{R_2Min}}{F.r} = x_{F_b} + \frac{1 - x_{F_a}}{\alpha_{bc} - 1} \quad (6.6)$$

Lượng nhiệt nhỏ nhất cần cấp cho toàn bộ quá trình:

$$\frac{Q_{RMin}}{F.r} = \left(\frac{Q_{R_1Min}}{F.r} + \frac{Q_{R_2Min}}{F.r}\right) \quad (6.7)$$

Cho hỗn hợp 2,2 dimethylbutane/2-methylpentane/hexane $\frac{Q_{RMin}}{F.r}$ có giá trị trong khoảng 3,4 ÷ 6,3. Trên hình 6.7A, lượng nhiệt nhỏ nhất cần cấp cho quá trình tách được biểu diễn ở dạng hàm số của nồng độ hỗn hợp đầu. Lượng nhiệt này tăng rất mạnh khi nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *b* tăng lên.

6.2.2. Lộ trình c

Theo lộ trình *c* cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c* được tách ra tại tháp C – 1 ở dạng sản phẩm đáy. Sản phẩm đỉnh của tháp C – 1 ở dạng hơi được dùng làm hỗn hợp đầu cho tháp C – 2. Tháp C – 2 sẽ tách hỗn hợp *ab* thành hai sản phẩm *a* và *b* tinh khiết. Nếu hỗn hợp đầu của tháp C – 1 ở dạng lỏng sôi thì lượng nhiệt tối thiểu cần cấp cho tháp C – 1 sẽ bằng:

$$\frac{Q_{R_1Min}}{F.r} = R_{L_C\,min}.x_{F_C} \quad (6.8)$$

Ở đây: $R_{L_C\,min}$ sẽ xác định được theo phương trình (3.89).

Đối với tháp C – 2 nếu hỗn hợp đầu ở dạng lỏng sôi thì:

$$\frac{Q_{R_2Min}}{F.r} = \frac{1 - x_{Fc}}{\alpha_{ab} - 1} + x_{Fa} \quad (6.9)$$

Trong trường hợp nếu hỗn hợp đầu ở dạng hơi thì điều kiện sẽ thuận lợi hơn:

$$\frac{Q_{R_2Min}}{F.r} = \frac{1 - x_{Fc}}{\alpha_{ab} - 1} \quad (6.10)$$

Lượng nhiệt tối thiểu cần cấp cho toàn bộ quá trình:

$$\frac{Q_{RMin}}{F.r} = \left(\frac{Q_{R_1Min}}{F.r} + \frac{Q_{R_2Min}}{F.r}\right) \quad (6.11)$$

Đại lượng $\frac{Q_{RMin}}{F.r}$ cho hỗn hợp ba cấu tử 2,2 dimêthylbutane/2–mêthylpentane/hexane sẽ nằm trong khoảng 3,0 ÷ 6,3. Ở đây lại một lần nữa đại lượng $\frac{Q_{RMin}}{F.r}$ sẽ đạt giá trị lớn nhất tại giá trị nồng độ cao của cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *b*.

6.2.3. Lộ trình a – c

Theo lộ trình *a* – *c* cần phải có 3 tháp để thực hiện quá trình tách (hình 6.7C). Để nhận được các chất tinh khiết, sản phẩm đỉnh của tháp C – 1 phải được giải phóng khỏi cấu tử có nhiệt độ sôi cao *c*. Tương tự, sản phẩm đáy của tháp C – 1 cũng phải được giải phóng khỏi cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a*.

Sản phẩm đỉnh của tháp C – 1 nên đưa vào đĩa tiếp liệu của tháp C – 2 ở dạng hơi. Trong phần thảo luận sau sẽ chấp nhận giả thiết trong tháp C – 1 sẽ tiến hành phương án tánh ưu tiên. Như vậy chỉ số hồi lưu và lượng nhiệt cần cấp cho tháp C – 1 sẽ đạt giá trị cực tiểu tuyệt đối. Nếu hỗn hợp đầu vào tháp C – 1 ở dạng lỏng sôi, phương trình (3.94) sẽ được áp dụng:

$$\frac{Q_{R_1Min}}{F.r}=\frac{1+(\alpha_{ac}-1)x_{Fa}+(\alpha_{bc}-1).x_{Fb}}{\alpha_{ac}-1} \tag{6.12}$$

Lượng nhiệt cần cấp cho tháp C – 2 khi hỗn hợp đầu ở dạng lỏng sẽ được tính theo công thức:

$$\frac{Q_{R_2Min}}{F.r}=x_{Fa}+\frac{(\alpha_{ac}-1)x_{Fa}+(\alpha_{bc}-1)x_{Fb}}{(\alpha_{ac}-1)(\alpha_{ab}-1)} \tag{6.13}$$

Khi hỗn hợp đầu ở dạng hơi thì lượng nhiệt cần cấp cho tháp C – 2 sẽ được tính theo công thức:

$$\frac{Q_{R_2Min}}{F.r}=\frac{(\alpha_{ac}-1)x_{Fa}+(\alpha_{bc}-1)x_{Fb}}{(\alpha_{ac}-1)(\alpha_{bc}-1)} \tag{6.14}$$

Lượng nhiệt cần cấp cho tháp C – 3 sẽ bằng:

$$\frac{Q_{R_3Min}}{F.r}=x_{Fb}+\frac{\alpha_{ac}-\alpha_{bc}}{\alpha_{ac}-1}+\frac{\alpha_{ac}-(1+(\alpha_{ac}-1)x_{Fa}+(\alpha_{bc}-1)x_{Fb})}{(\alpha_{ac}-1)(\alpha_{bc}-1)} \tag{6.15}$$

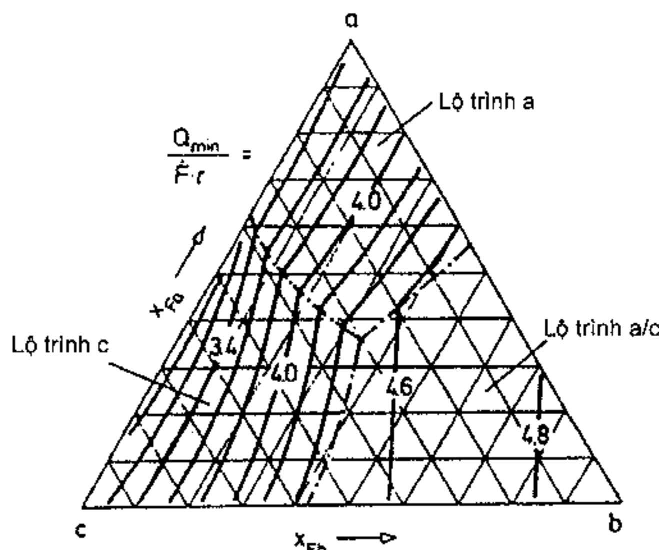
Lượng nhiệt cần cấp cho toàn bộ quá trình sẽ bằng:

$$\frac{Q_{RMin}}{F.r}=\frac{Q_{R_1Min}}{F.r}+\frac{Q_{R_2Min}}{F.r}+\frac{Q_{R_3Min}}{F.r} \tag{6.16}$$

Trên hình 6.7C, lượng nhiệt tối thiểu cần thiết cho quá trình tách 2,2 dimêthylbutane/2 – mêthylpentane/hexane được biểu diễn dưới dạng hàm tham số phụ thuộc vào nồng độ hỗn hợp đầu. Các đường biểu diễn hàm số này có dạng các đường thẳng song song. Các giá trị của $\frac{Q_{RMin}}{F.r}$ nằm trong khoảng 4,2 ÷ 5,0 và các giá trị này ít thay đổi khi nồng độ của cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *b* tăng lên.

So sánh lượng nhiệt tiêu tốn cho quá trình tách hỗn hợp ba cấu tử theo ba lộ trình khác nhau cho thấy lượng nhiệt này thay đổi đáng kể khi nồng độ của hỗn hợp đầu thay đổi.

Từng lộ trình đều có thể được chọn là lộ trình tốt nhất (hình 6.8). Nếu như hỗn hợp đầu có nồng độ cấu tử có nhiệt độ sôi thấp *a* cao thì lộ trình *a* sẽ là thuận lợi nhất. Ngược lại, nếu hỗn hợp đầu có nồng độ cấu tử khó bay hơi *c* cao thì lộ trình *c* sẽ được ưu tiên.



Hình 6.8. So sánh năng lượng tiêu tốn tối thiểu Q_{Rmin}/F.r cho ba lộ trình tách hỗn hợp ba cấu tử

Lộ trình *a – c* sẽ thuận lợi khi hỗn hợp đầu chứa nhiều cấu tử có nhiệt độ sôi trung gian *b*. Lộ trình *a – c* cần ba tháp vì vậy cần nhiều thiết bị hơn so với hai lộ trình kia. Tuy nhiên, đứng ở góc độ exergy đây là lộ trình có nhiều lợi thế vì lượng nhiệt thêm vào hoặc lấy ra khỏi tháp ở nhiều mức nhiệt độ khác nhau. Chính vì vậy, khả năng tiết kiệm năng lượng của lộ trình này sẽ cao. Nếu vận hành đúng, lộ trình *a – c* sẽ cho hiệu quả tách cao hơn hai lộ trình kia (xem phần 6.3.2).

6.3. KẾT NỐI CÁC THÁP

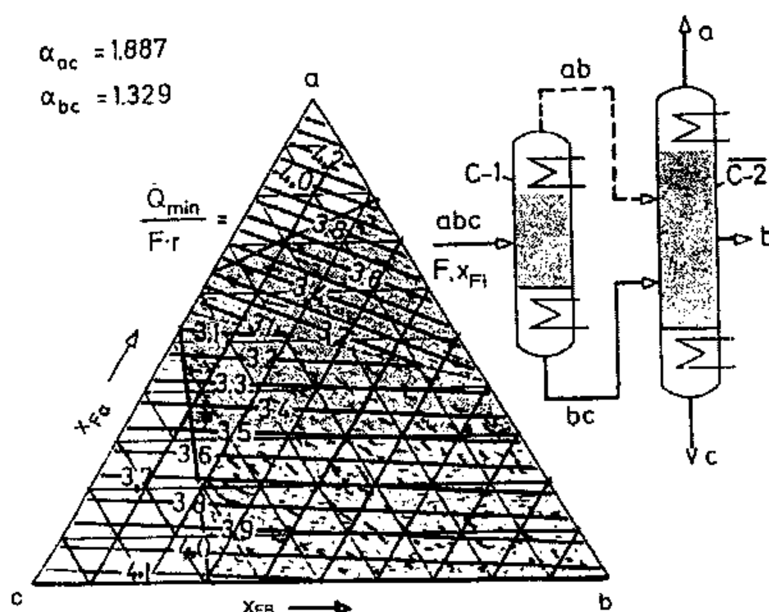
Kết nối các tháp có trong hệ thống tách hỗn hợp sẽ tạo ra lợi thế của các quá trình tách nhiều tháp.

Trong trường hợp kết nối trực tiếp, các tháp được kết nối với nhau bằng các dòng sản phẩm [Schoenmakers, 1986]. Trong trường hợp kết nối gián tiếp (kết nối kiểu liên kết nhiệt), lượng nhiệt đi ra khỏi tháp này sẽ được dùng để đốt nóng tháp kia. Kết nối gián tiếp các tháp là phương pháp cho phép giảm đáng kể lượng nhiệt cần thiết cho quá trình chưng cất, vì vậy trong thực tế được sử dụng thường xuyên hơn so với kết nối trực tiếp các tháp. Tuy nhiên, cách kết nối này cần nhiều thiết bị hơn và thường cần thêm các bơm và các máy nén. Trong khi đó, kết nối trực tiếp các tháp ngoài việc tiết kiệm được năng lượng còn có khả năng giảm được cả số thiết bị cần thiết để thực hiện quá trình tách hỗn hợp.

6.3.1. Kết nối trực tiếp các tháp

Kết nối trực tiếp các tháp C–2 và C–3 có thể thực hiện được trong quá trình tách hỗn hợp ba cấu tử theo lộ trình *a – c* (hình 6.7C). Hơi của cấu tử b được ngưng tụ tại đỉnh của tháp C–3 để tạo lượng lỏng hồi lưu cho tháp C–3. Ngoài ra cấu tử b cũng phải được bay hơi ở đáy tháp C–2 để tạo dòng hơi

cho tháp C–2. Vì vậy tháp C–2 và C–3 có thể kết hợp bằng cách loại bỏ một thiết bị ngưng tụ và một thiết bị đun bay hơi đáy tháp để được tháp $\overline{C\text{-}2}$ (hình 6.9).



Hình 6.9. Sự phụ thuộc của lượng nhiệt tiêu tốn tối thiểu Q_{Rmin}/F.r vào nồng độ hỗn hợp đầu trong lộ trình a – c khi kết nối trực tiếp các tháp để tách hệ ba cấu tử 2,2 dimêthylbutane (a)/2 – mêthylpentane (b)/hexane (c). Vùng chấm chấm là vùng nồng độ trong đó lộ trình a – c có lợi thế hơn về năng lượng so với lộ trình a và c.

Trong trường hợp tổng quát, lượng nhiệt được chuyển đổi trong hai tháp sẽ khác nhau. Về nguyên tắc lượng nhiệt khác nhau này có thể được bù lại bằng cách sử dụng một thiết bị trao đổi nhiệt trung gian. Tuy nhiên, để giảm chi phí cho thiết bị phải chọn lượng nhiệt cần cung cấp ở dưới đáy tháp $\overline{C\text{-}2}$ tương đương với lượng nhiệt cần thiết tối đa của một trong hai tháp ban đầu C–2 và C–3 (chọn giá trị lớn hơn trong hai giá trị nhiệt đó). Như vậy lượng nhiệt cần cấp cho toàn bộ quá trình 6.9 sẽ là:

$$\frac{Q_{RMin}}{F.r} = \frac{Q_{R_1Min}}{F.r} + Max\left(\frac{Q_{R_2Min}}{F.r}, \frac{Q_{R_3Min}}{F.r}\right) \quad (6.17)$$

Ở đây: các lượng nhiệt $\frac{Q_{R_1Min}}{F.r}$, $\frac{Q_{R_2Min}}{F.r}$ và $\frac{Q_{R_3Min}}{F.r}$ được tính theo các công thức (6.12), (6.14) và (6.15).

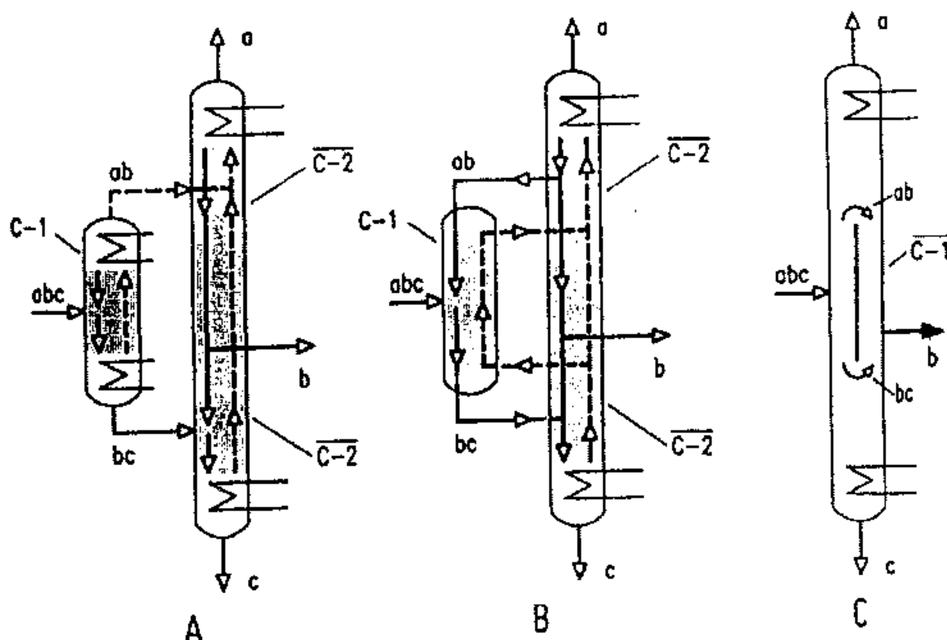
Lượng nhiệt giảm được nhiều nhất khi kết nối trực tiếp các tháp sẽ bằng khoảng 2/3 lượng nhiệt cần cấp cho quá trình khi chưa thực hiện kết nối. Trên hình (6.9) phương trình (6.17) được áp dụng cho hỗn hợp ba cấu tử 2,2 dimêthylbutane/2–mêthylpentane/hexane để tính lượng nhiệt cần cấp cho quá trình. Kết quả tính toán được thể hiện trên đồ thị tam giác ở dạng hàm tham số $\frac{Q_{RMin}}{F.r}$ phụ thuộc vào nồng độ hỗn hợp đầu. Giá trị $\frac{Q_{RMin}}{F.r}$ nằm trong khoảng 3,1 ÷ 4,4 và giảm đáng kể so với trường hợp không kết nối trực tiếp các tháp. Lượng nhiệt cần cấp cho quá trình sẽ nhỏ nhất trong vùng nồng độ

trung gian khi $\frac{Q_{R_2Min}}{(F.r)}$ và $\frac{Q_{R_3Min}}{(F.r)}$ gần như bằng nhau, vì vậy thường bỏ qua giá trị nhỏ hơn trong hai giá trị trên để tổng năng lượng tính theo phương trình (6.17) sẽ lớn nhất.

Sau khi kết nối tháp, trong sơ đồ tách hỗn hợp ba cấu tử theo lộ trình *a* – *c* chỉ còn hai tháp và như vậy nhu cầu về thiết bị cho ba lộ trình tách hỗn hợp ba cấu tử là gần như nhau. Tuy nhiên, ở góc độ tiêu tốn nhiệt lượng thì lộ trình *a* – *c* hiệu quả hơn trong một khoảng nồng độ rộng hơn so với hai lộ trình kia. Trên hình 6.9 vùng chấm chấm chính là vùng nồng độ tối ưu của lộ trình *a* – *c*. So sánh với hình 6.8 cho thấy rõ ràng kết nối trực tiếp sẽ đặc biệt có lợi vì vùng tách tối ưu của lộ trình *a* – *c* được mở rộng hơn.

Một phương án kết nối trực tiếp tháp khác theo lộ trình *a* – *c* được thể hiện trên hình 6.10B. Tuy nhiên, lượng nhiệt cần cung cấp cho quá trình sẽ không giảm so với phương án ở trên vì dòng hơi cho tháp C–1 phải được tạo bổ sung thêm trong tháp $\overline{\text{C-2}}$. Tuy nhiên giá của hệ thống thiết bị sẽ được giảm xuống vì đã loại bớt được hai thiết bị trao đổi nhiệt của tháp C–1.

Tháp có kết cấu như trên hình 6.10C sẽ còn đạt hiệu quả cao hơn nữa. Ở đây tháp C–1 và C–2 kết hợp lại để tạo thành chỉ duy nhất một tháp đơn $\overline{\text{C-1}}$. Trong tháp này phần giữa của tháp được chia làm hai phần theo chiều cao bằng một vách ngăn thẳng đứng [Kaibel, 1987]. Kết cấu kiểu này có thể dễ dàng áp dụng cho tháp loại đệm và dẫn tới việc giảm được kinh phí đầu tư. Tuy nhiên, phương án này cũng có những nhược điểm là lượng nhiệt ở đây được cấp vào tại nhiệt độ cao nhất, còn khi lấy ra lại ở nhiệt độ thấp nhất. Ngoài ra các quá trình tách khác nhau bên phải và bên trái của vách ngăn đều sẽ phải được diễn ra trên cùng một độ cao của lớp đệm, vì vậy lượng lỏng ở hai phần của tháp phải được khống chế rất chặt chẽ. Thêm vào đó, quá trình truyền nhiệt qua vách ngăn phân chia tháp phải được tính đến trong phần tính toán chi tiết của tháp [Lestak và cộng sự, 1994].



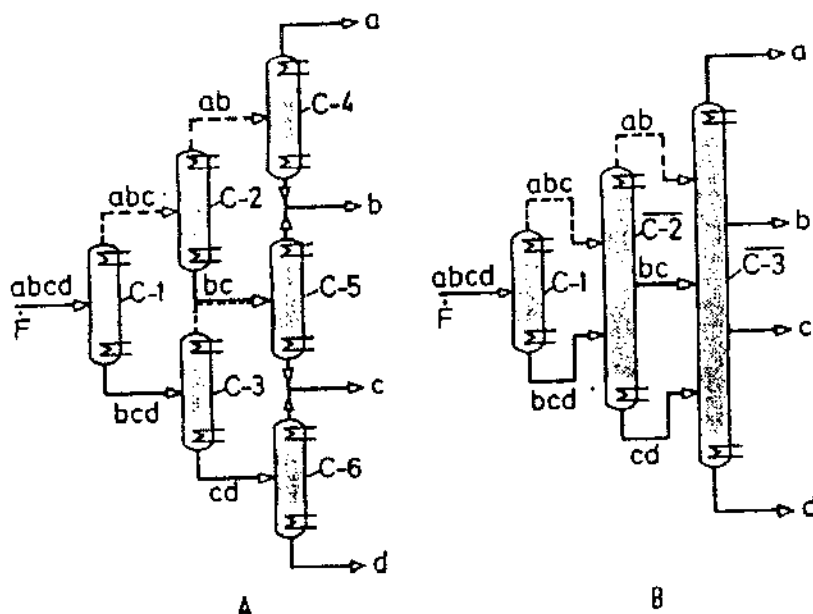
Hình 6.10. Đơn giản hóa thiết bị tách hỗn hợp ba cấu tử theo lộ trình a – c bằng kết nối trực tiếp tháp:

A – Sơ đồ khối cơ sở của sơ đồ trên hình 6.9;

B – Sơ đồ loại bỏ các thiết bị thao đổi nhiệt của tháp C–1;

C – Tháp kết hợp có đặt vách ngăn thẳng đứng ở giữa tháp.

Kết nối tháp trực tiếp cũng có thể được thực hiện khi tách hỗn hợp bốn cấu tử. Hình 6.11 thể hiện lộ trình tách khi sản phẩm đỉnh không chứa cấu tử có nhiệt độ sôi cao nhất và sản phẩm đáy không chứa cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất cho từng tháp một. Nếu các tháp làm việc tại chỉ số hồi lưu nhỏ nhất thì phương án tách sẽ là phương án ưu tiên. Khi đó lưu lượng và nồng độ của tất cả các dòng vật chất của phương án tách này rõ ràng đã được xác định.



Hình 6.11. Lộ trình a – d của quá trình tách hỗn hợp bốn cấu tử:

A – Quá trình tách không sử dụng kết nối trực tiếp tháp;

B – Quá trình tách sử dụng kết nối trực tiếp tháp.

Nếu hỗn hợp đầu vào tháp C – 2 ở dạng lỏng thì thành phần sản phẩm đáy của tháp C–2 cũng tương tự như thành phần của sản phẩm đỉnh của tháp C–3 (trong trường hợp hỗn hợp đầu vào tháp C–2 ở dạng hơi thì hai sản phẩm này ở trạng thái cân bằng pha với nhau). Như vậy, dòng các sản phẩm này có thể kết hợp với nhau để tạo thành dòng hỗn hợp đầu của tháp C–5. Lộ trình *a – d* cần sáu tháp để tách hoàn toàn các cấu tử ở dạng tinh khiết.

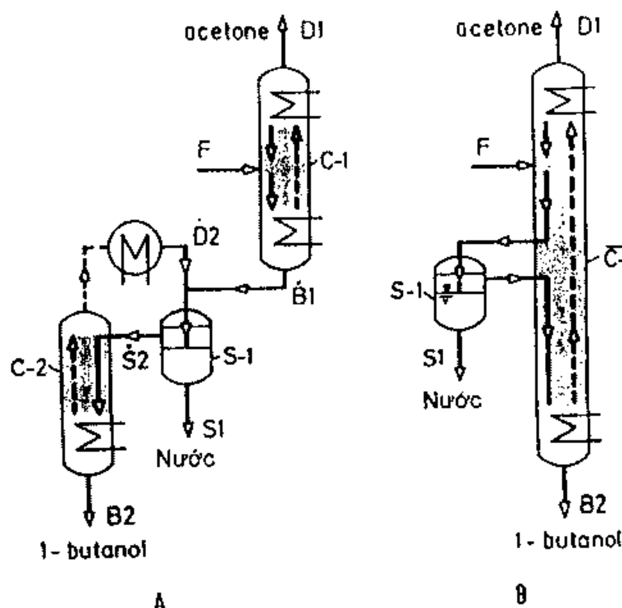
Ở đây, kết nối trực tiếp các tháp có thể thực hiện giữa các tháp C–2 và C–3, C–4 và C–5, C–5 và C–6 (hình 6.11B). Khi đó chỉ cần ba tháp để thực hiện quá trình tách hỗn hợp.

Lượng nhiệt cần cấp cho quá trình:

$$\frac{Q_{RMin}}{F.r} = \frac{Q_{R_1Min}}{F.r} + Max\left(\frac{Q_{R_2Min}}{F.r}, \frac{Q_{R_3Min}}{F.r}\right) + Max\left(\frac{Q_{R_4Min}}{Fr}, \frac{Q_{R_5Min}}{Fr}, \frac{Q_{R_6Min}}{Fr}\right) \quad (6.18)$$

Kết nối trực tiếp các tháp tách hỗn hợp bốn cấu tử sẽ làm giảm được khoảng một nửa lượng nhiệt cần cấp cho quá trình so với trường hợp không kết nối tháp.

Tách hỗn hợp Axêtôn/ Nước/ 1–Butanol trong hệ thống hai tháp và một thiết bị phân ly lỏng – lỏng là một ví dụ khác về kết nối trực tiếp tháp (hình 6.12A).



Hình 6.12. Kết nối trực tiếp các tháp trong sơ đồ tách hỗn hợp Axêtôn/ Nước/ 1–Butanol. Hỗn hợp đỉnh của tháp C – 2 và hỗn hợp đáy của tháp C – 1 có thành phần xấp xỉ nhau.

A – Quá trình cơ bản; B – Quá trình có kết nối trực tiếp tháp.

Dòng hơi ở đáy tháp C – 1 có thành phần xấp xỉ thành phần của dòng hơi ở trên đỉnh tháp C – 2. Vì vậy, hai tháp này có thể kết hợp như trên hình 6.12B [Umeda và cộng sự, 1979]. Trong sơ đồ *B* một thiết bị ngưng tụ và một thiết bị đun bay hơi đáy tháp có thể được loại bỏ và lượng nhiệt cần cấp cho quá trình trong tháp $\overline{\text{C-1}}$ sẽ tương ứng với giá trị lớn hơn trong hai giá trị của lượng nhiệt cần cấp cho quá trình trong tháp C–1 hoặc trong tháp C–2.

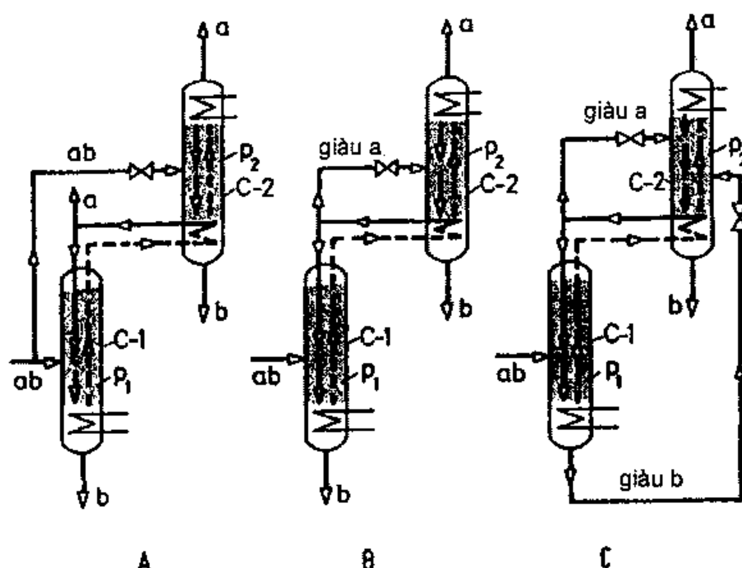
Các ví dụ trên cho thấy kết nối trực tiếp các tháp sẽ đặc biệt có ích và luôn cho phép giảm đáng kể lượng nhiệt cần thiết để thực hiện quá trình. Ngoài ra, kết nối trực tiếp tháp cũng cho phép đơn giản hóa hệ thống thiết bị tách vì số tháp và số thiết bị trao đổi nhiệt cần cho quá trình sẽ giảm xuống và cũng vì vậy kinh phí đầu tư cho hệ thống thiết bị cũng sẽ giảm.

6.3.2. Kết nối gián tiếp các tháp

Trong kết nối gián tiếp (kết nối nhiệt) lượng nhiệt thải của tháp này sẽ được dùng để đun nóng tháp kia. Trong phần lớn các trường hợp, các tháp phải làm việc ở các áp suất khác nhau để tạo ra các mức nhiệt độ cần thiết. Do áp suất hơi của các chất lỏng phụ thuộc vào nhiệt độ theo dạng hàm mũ nên áp suất cần phải thay đổi trong một khoảng tương đối rộng thì mới đủ để tạo ra khoảng thay đổi cần thiết về nhiệt độ. Chính vì thế, kết nối gián tiếp giữa các tháp được đặc biệt quan tâm cho các hệ có nhiệt độ sôi của các cấu tử gần nhau.

6.3.2.1. Hỗn hợp hai cấu tử

Nếu hệ thống tách bao gồm một số tháp thì kết nối gián tiếp các tháp luôn nên được xem xét. Tách hỗn hợp trong hai tháp có liên kết nhiệt với nhau trong một số trường hợp được coi là hợp lý hơn ngay cả khi quá trình tách có thể được thực hiện chỉ trong một tháp duy nhất.



Hình 6.13. Kết nối gián tiếp (kết nối nhiệt) các tháp tách hỗn hợp hai cấu tử. Tháp C – 1 làm việc tại áp suất cao hơn tháp C–2

A – Hai tháp làm việc song song cùng được sử dụng để tách triệt để hỗn hợp trong từng tháp;

B – Tách sản phẩm đỉnh giàu cấu tử a trong tháp C–2;

C – Tách sơ bộ trong tháp C–1 và tách triệt để trong tháp C–2.

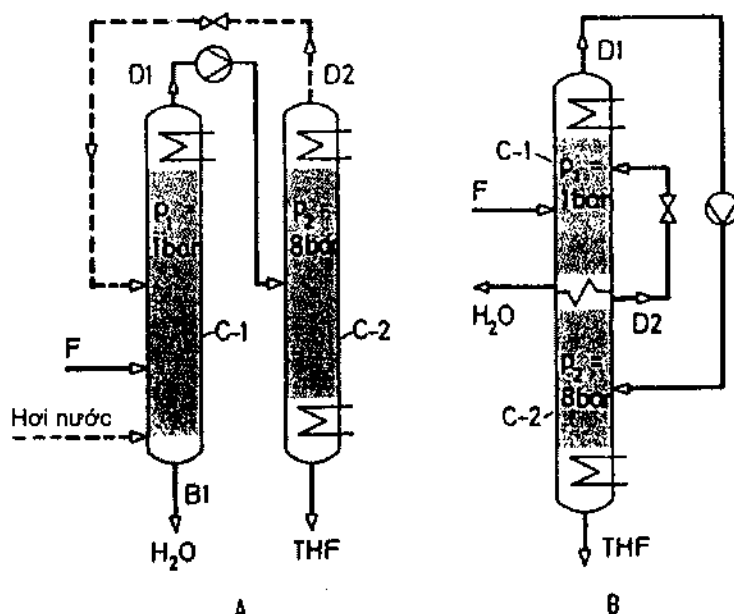
Hình 6.13A biểu diễn sơ đồ làm việc song song của hai tháp cùng được sử dụng để tách triệt để hỗn hợp. Ở đây, tháp C–2 làm việc ở áp suất p_2 thấp hơn nhiều so với áp suất p_1 của tháp C–1. Do nhiệt độ của đỉnh tháp C–1 cao hơn so với nhiệt độ ở đáy của tháp C–2 nên nhiệt thải của tháp C–1 có thể dùng để đun nóng tháp C–2, vì vậy lượng nhiệt cần cho quá trình có thể giảm đi một nửa. Tuy nhiên, hỗn hợp đầu cần phải được nén tới áp suất cao p_1.

Một phương án kết nối gián tiếp khác cho phép giảm chênh lệch áp suất làm việc giữa hai tháp được thể hiện trên hình 6.13B. Cấu tử *b* tinh khiết ở đây được lấy ra ở đáy tháp C–2 và hỗn hợp đỉnh của tháp C–1 ở dạng hơi giàu cấu tử *a* nhưng còn chứa một lượng đáng kể cấu tử *b* được dùng để đốt nóng tháp C–2. Một phần lỏng ngưng tụ được hồi lưu về tháp C–1, còn một phần khác được dùng làm hỗn hợp đầu cho tháp C–2. Trong tháp C–2 các cấu tử *a* và *b* được tánh triệt để thành sản phẩm đỉnh và sản phẩm đáy tinh khiết.

Trên hình 6.13C, tháp C–1 dùng để tách sơ bộ hỗn hợp thành hỗn hợp đỉnh giàu cấu tử *a* (nhưng vẫn còn chứa một lượng đáng kể cấu tử *b*) và hỗn hợp đáy giàu cấu tử *b* (nhưng vẫn còn chứa một lượng đáng kể cấu tử *a*). Hai hỗn hợp này đều được đưa sang tháp C–2 để làm hỗn hợp đầu. Tháp C–2 sẽ tách hỗn hợp thành hai sản phẩm đỉnh và sản phẩm đáy tinh khiết. Do có hai dòng hỗn hợp đầu nên lượng nhiệt cần cấp cho quá trình tách trong tháp C–2 sẽ giảm xuống. Kết nối gián tiếp tháp có thể cho phép tiến hành quá trình tách trong tháp C–2 mà không cần bổ sung thêm nhiệt từ ngoài vào tháp.

Một số phương án cải biến của các quá trình tách được biểu diễn trên hình 6.13 đã được sử dụng trong công nghiệp. Ví dụ, quá trình tách hỗn hợp không khí (xem phần 4.2.4) tương tự với quá trình *C* trên hình 6.13 Đặc thù của quá trình tách không khí cũng cho phép loại bỏ thiết bị đun bay hơi ở đáy tháp C–1 và thiết bị ngưng tụ của tháp C–2.

Đối với các quá trình tách các hệ đẳng phí, việc kết nối gián tiếp các tháp luôn được thực hiện bằng phương pháp thay đổi áp suất. Hình 6.14 thể hiện kết nối gián tiếp các tháp của hệ thống tách hỗn hợp Nước – Tetrahyđrôfuran (xem phần 4.5).



Hình 6.14. Sơ đồ kết nối gián tiếp các tháp của hệ thống tách hỗn hợp Nước – Têtrahyđrôfuran (THF) bằng phương pháp thay đổi áp suất.

A – Quá trình cơ sở; B – Quá trình có kết nối nhiệt.

Nhiệt độ trên đỉnh tháp C – 2 là 136°C, nhưng nhiệt độ trên đỉnh tháp C – 1 chỉ là 100°C. Vì vậy, kết nối gián tiếp các tháp có thể thực hiện được và lượng nhiệt cần để thực hiện quá trình tách sẽ giảm được khoảng 65% so với quá trình không có kết nối gián tiếp [Abu–Eishah và Luyben, 1985]. Ngoài ra, kinh phí đầu tư cho thiết bị cũng sẽ giảm đáng kể.

6.3.2.2. Hỗn hợp ba cấu tử

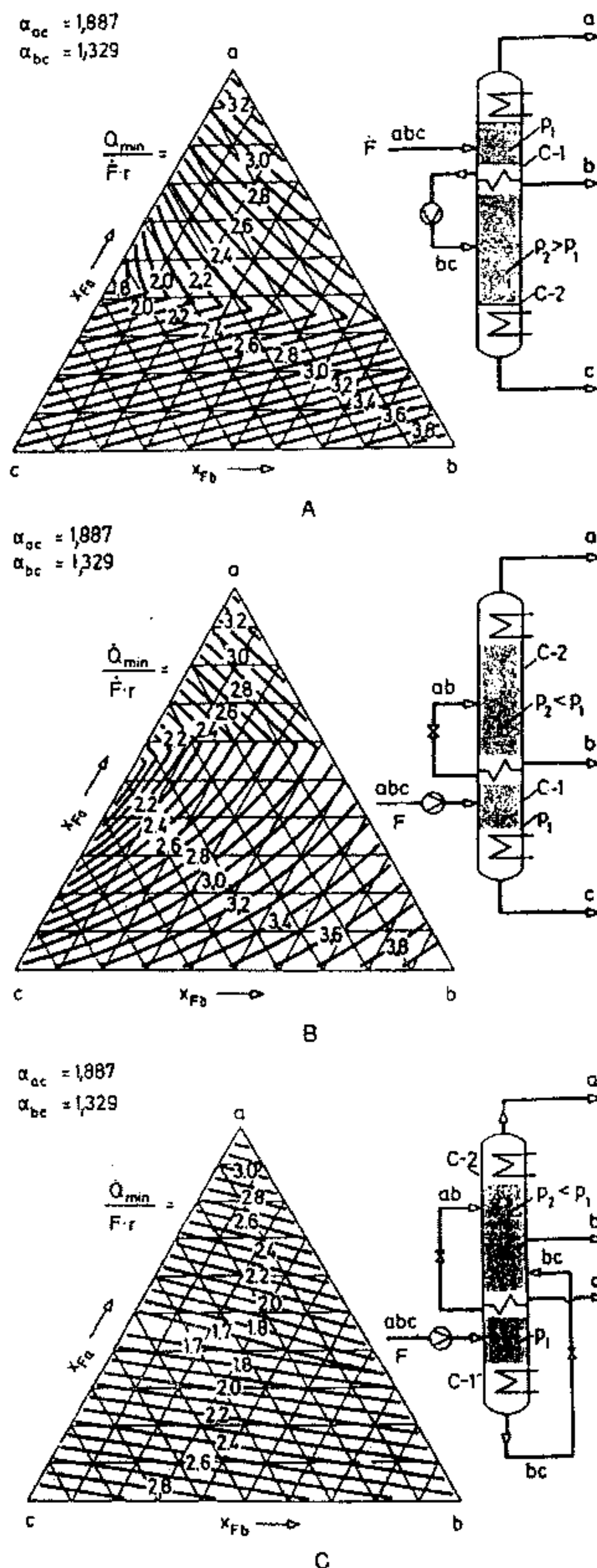
Để tách hỗn hợp ba cấu tử cần ít nhất hai tháp chưng luyện, bởi vậy kết nối gián tiếp các tháp thường là điều kiện tiên quyết.

Kết nối hai tháp theo lộ trình *a* được biểu diễn trên hình 6.15A.

Tháp C – 2 làm việc tại áp suất cao hơn vì vậy nhiệt thải của tháp này có thể dùng để đốt nóng tháp C – 1. Kết nối gián tiếp tháp sẽ giảm được lượng nhiệt cần thiết cho toàn bộ quá trình xuống tới giá trị lớn hơn trong hai giá trị của lượng nhiệt tiêu tốn cho hai tháp:

$$\frac{Q_{RMin}}{F.r} = Max\left(\frac{Q_{R_1Min}}{F.r}, \frac{Q_{R_2Min}}{F.r}\right) \qquad (6.19)$$

Đại lượng $\frac{Q_{R_1Min}}{(F.r)}$ và $\frac{Q_{R_2Min}}{(F.r)}$ có thể tính theo các công thức (6.5) và (6.6). Kết nối gián tiếp tháp trong trường hợp tốt nhất có thể giảm được 1/2 lượng nhiệt cần cấp cho quá trình khi không kết nối các tháp.



Hình 6.15. Sự phụ thuộc của lượng nhiệt nhỏ nhất cần cấp cho quá trình tách hỗn hợp ba cấu tử 2,2 dimêthylbutane (a)/2 – mêthylpentane (b)/hexane (c) vào nồng độ của hỗn hợp đầu.

Hệ số bay hơi tương đối: α_{ac} = 1,887; α_{bc} = 1,329.

A – Lộ trình a; B – Lộ trình c; C – Lộ trình a – c có kết nối gián tiếp và trực tiếp các tháp.

Đồ thị trên hình 6.15A biểu diễn các giá trị tính được của $\frac{Q_{RMin}}{(F.r)}$ theo phương trình (6.19) cho hỗn hợp 2,2 dimêthylbutane (a)/2–mêthylpentane (b)/hexane (c). Trên hình vẽ, lượng nhiệt tiêu tốn cho quá trình được thể hiện bằng hàm số ở dạng tham số và phụ thuộc vào nồng độ hỗn hợp đầu. Cho trường hợp này đại lượng $\frac{Q_{RMin}}{(F.r)}$ nằm trong khoảng 1,7 ÷ 4,0 và như vậy thấp hơn nhiều so với trường hợp không kết nối gián tiếp các tháp. Ở vùng nồng độ trung bình của các cấu tử, lượng nhiệt cần cấp cho từng tháp xấp xỉ nhau, vì vậy việc loại bỏ lượng nhiệt cần cấp cho một trong hai tháp C–1 hoặc C–2 sẽ tiết kiệm được một lượng nhiệt rất lớn cần cấp cho toàn bộ quá trình tách. Ở trường hợp này kết nối gián tiếp các tháp sẽ giảm được khoảng một nửa lượng nhiệt so với trường hợp không kết nối tháp.

Tương tự, kết nối gián tiếp các tháp theo lộ trình *c* được thể hiện trên hình 6.15B. Tháp C–1 làm việc ở áp suất cao, vì vậy sản phẩm đỉnh của tháp này ở dạng lỏng được dùng làm hỗn hợp đầu cho tháp C – 2.

Lượng nhiệt tổng cộng cần cấp cho toàn bộ quá trình sẽ bằng:

$$\frac{Q_{RMin}}{F.r} = Max\left(\frac{Q_{R_1Min}}{F.r}, \frac{Q_{R_2Min}}{F.r}\right) \qquad (6.20)$$

Ở đây: lượng nhiệt $\frac{Q_{R_1Min}}{(F.r)}$ và $\frac{Q_{R_2Min}}{(F.r)}$ được tính theo công thức (6.8) và (6.9).

Các kết quả tính theo phương trình (6.20) được thể hiện trên hình 6.15B. Đồ thị dạng tham số trên hình này cho thấy rất rõ nét sự chuyển đổi giữa hai đại lượng nhiệt $\frac{Q_{R_1Min}}{(F.r)}$ và $\frac{Q_{R_2Min}}{(F.r)}$. Lượng năng lượng tiết kiệm được sẽ đạt cực đại tại vùng chuyển tiếp. Tuy nhiên, mức giảm năng lượng 50% sẽ không đạt được vì nếu hỗn hợp đầu đi vào tháp C – 2 ở dạng hơi (một dạng của kết nối gián tiếp, hình 6.7B) thì hiệu quả đạt được sẽ kém hơn so với dạng kết nối gián tiếp được thể hiện trên hình 6.15B.

Kết nối gián tiếp theo lộ trình *a – c* được thể hiện trên hình 6.15C. Ở đây, sản phẩm đỉnh ở dạng lỏng từ tháp có áp suất cao C – 1 được đưa sang tháp C – 2 [Triantafyllou và Smith, 1992]. Lượng nhiệt tối thiểu cần thiết cho quá trình được xác định theo công thức:

$$\frac{Q_{RMin}}{F.r} = Max\left(\frac{Q_{R_1Min}}{F.r}, \frac{Q_{R_2Min}}{F.r}, \frac{Q_{R_3Min}}{F.r}\right) \qquad (6.21)$$

Các đại lượng $\frac{Q_{R_1Min}}{F.r}$, $\frac{Q_{R_2Min}}{F.r}$ và $\frac{Q_{R_3Min}}{F.r}$ được tính theo các công thức (6.12), (6.13) và (6.15). Các kết quả tính toán cho hỗn hợp ba cấu tử 2,2 dimêthylbutane (a)/2–mêthylpentane (b)/hexane (c) được thể hiện ở dạng hàm tham số trên đồ thị tam giác (hình 6.15C). Ở đây đã nhận được một loạt các đường song song trong từng vùng của đồ thị. Do đại lượng $\frac{Q_{R_1Min}}{(F.r)}$ luôn nhỏ hơn $\frac{Q_{R_2Min}}{(F.r)}$ hoặc $\frac{Q_{R_3Min}}{(F.r)}$ nên trên đồ thị tam giác chỉ có hai vùng.

Lượng nhiệt cần cho quá trình $\frac{Q_{RMin}}{(F.r)}$ nằm trong khoảng 1,6 ÷ 3,3 nên nhỏ hơn so với lượng nhiệt cần cấp cho quá trình theo lộ trình *a* hoặc lộ trình *c*. Ba quá trình *A*, *B* và *C* trên hình 6.15 sẽ chỉ tương đương nhau nếu như hỗn hợp ba cấu tử có nồng độ cấu tử *b* rất nhỏ. Trong tất cả các trường hợp khác lộ trình *a – c* với kết nối trực tiếp và gián tiếp, về mặt nhiệt lượng là lộ trình tách thuận lợi nhất.

6.4. THIẾT KẾ MẠNG THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT

6.4.1. Đặt vấn đề

Thông thường các hệ thống công nghệ hóa học bao gồm một số lượng lớn các thiết bị được liên kết với nhau bằng các dòng vật chất và các dòng năng lượng (chủ yếu ở dạng nhiệt). Để hệ thống các thiết bị trên làm việc ổn định và hiệu quả, nhiệt cần phải được cấp vào và lấy ra khỏi hệ thống tại nhiều vị trí, với số lượng khác nhau và tại các mức nhiệt độ khác nhau. Như vậy, theo quan điểm của nhiệt động học, các hệ thống công nghệ hóa học sẽ liên quan trực tiếp đến mạng thiết bị trao đổi nhiệt (MTBN).

Phương án thiết kế đơn giản nhất cho một mạng thiết bị trao đổi nhiệt chính là phương án sử dụng cho mỗi dòng cần cấp nhiệt (dòng nguội) một nguồn nhiệt và cho mỗi dòng cần lấy bớt nhiệt (dòng nóng) một nguồn lạnh.

Tuy nhiên sẽ hiệu quả hơn nếu đưa ra được phương án thiết kế trong đó tiến hành ăn khớp được (về mặt truyền nhiệt) các dòng nóng và dòng nguội đã có trong hệ thống nhằm giảm lượng nhiệt cần thiết cấp từ nguồn nóng bên ngoài vào hệ thống cũng như giảm được việc phải sử dụng nguồn lạnh ngoài. Như vậy nhiệm vụ của thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt để thu hồi nhiệt chính là chọn và ăn khớp được các dòng nóng và các dòng nguội để có thể hạ giá thành chung của mạng (bao gồm cả kinh phí đầu tư cho các thiết bị, kinh phí vận hành hệ thống thiết bị, kinh phí cho nguồn nóng và nguồn lạnh) đến mức thấp nhất.

6.4.2. Thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt

Từ nhiều năm nay, việc phát triển các phương pháp dùng để thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt là lĩnh vực được nhiều nhà nghiên cứu của ngành kỹ thuật hóa học quan tâm. Trước đây các phương pháp thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt đã được ứng dụng trong kỹ thuật thâm lạnh (cryogenic), cụ thể là trong các hệ thống tách hỗn hợp không khí đã hóa lỏng. Tất cả các phương pháp trên đều dựa vào việc xây dựng các đồ thị nhiệt độ – enthalpy của các dòng (tương tự như các đồ thị dùng để thiết kế một thiết bị trao đổi nhiệt). Các phương pháp này sau đó đã được Linnhoff và các cộng sự tiếp tục phát triển và quảng bá.

6.4.2.1. Thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt bằng phương pháp đồ thị

Trên các đồ thị nhiệt độ – enthalpy cho dòng nóng và dòng nguội thường xuất hiện ***điểm thắt*** (điểm tại đó hiệu số nhiệt độ giữa hai dòng đạt giá trị nhỏ nhất ΔT_{min}). Do vậy các phương pháp thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt đều sử dụng phương pháp điểm thắt (kỹ thuật điểm thắt).

Thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt được bắt đầu bằng việc phân tích mạng thiết bị trao đổi nhiệt nhằm mục đích xác định các dòng nóng (các dòng có khả năng cấp nhiệt) và các dòng nguội (các dòng có khả năng thu nhiệt) dựa vào các phương trình cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt lượng.

Trước tiên xét trường hợp đơn giản khi hệ chỉ gồm một dòng nóng và một dòng nguội. Nhiệt độ đầu (được gọi là nhiệt độ nguồn T_S) và nhiệt độ cuối (được gọi là nhiệt độ mục tiêu T_T) của các dòng và các thay đổi enthalpy (ΔH) của các dòng cho trong bảng 6.1:

Bảng 6.1. Số liệu cho bài toán tích hợp nhiệt hai dòng

Dòng	*Loại*	*Nhiệt độ nguồn T_s, °C*	*Nhiệt độ mục tiêu T_T, °C*	*Tải nhiệt ΔH, MW*	*CP, MW/°C*
1	Nguội	40	110	14	0,2
2	Nóng	160	40	12	0,1

Thiết kế MTBN cho một quá trình đơn giản gồm một hoặc hai dòng cần phải được đun nóng hay làm nguội thường không gặp khó khăn. Trong trường hợp có nhiều dòng nóng và dòng nguội, thiết kế mạng MTBN sẽ phức tạp hơn và có thể có nhiều phương án cho mạng. Kỹ sư thiết kế sẽ phải quyết định phương án thiết kế đạt được mục tiêu thu hồi nhiệt tối ưu, trong khi vẫn đảm bảo tính linh hoạt cho bản thiết kế để thích hợp được với các thay đổi của các điều kiện của quá trình, đồng thời đảm bảo được khả năng khởi động, hoạt động dễ dàng và an toàn. Do các phương pháp thiết kế MTBN đều sử dụng phương pháp "Kỹ thuật điểm thắt", dưới đây sẽ trình bày các nội dung chính của phương pháp này.

6.4.2.2. Nội dung của phương pháp "Kỹ thuật điểm thắt" dùng để thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt

Vào những năm 80 của thế kỷ trước, nhiều nghiên cứu về các phương pháp thiết kế mạng các thiết bị trao đổi nhiệt đã được tiến hành [Gundersen and Naess (1988)]. Một trong những phương pháp được ứng dụng rất rộng rãi đó là bộ kỹ thuật được gọi tên "Kỹ thuật điểm thắt" do Bodo Linnhoff và các cộng sự làm việc tại ICI, Union Carbide và trường Tổng hợp Manchester phát triển. Tên của kỹ thuật này xuất phát từ thực tế là trên đồ thị với hệ tọa độ là nhiệt độ và lượng nhiệt được trao đổi giữa các dòng của hệ luôn xuất hiện điểm thắt giữa các đồ thị của hai dòng nóng (dòng cần lấy nhiệt đi) và dòng nguội (dòng cần nhận thêm nhiệt) (hình 6.17). Như đã chỉ ra trong các nghiên cứu, điểm thắt là một điểm gãy rõ ràng về mặt nhiệt động của hệ và vì vậy để lượng năng lượng tiêu tốn cho quá trình đạt giá trị nhỏ nhất thì nhiệt không được truyền qua điểm thắt (Linnhoff và các cộng sự, 1982).

Trong phần này sẽ trình bày các nguyên lý cơ bản của phương pháp "Kỹ thuật điểm thắt" nhằm mục đích tích hợp năng lượng và các nguyên lý này sẽ được minh họa bằng các ví dụ đơn giản.

a) Một số khái niệm

Quá trình phát triển và ứng dụng của phương pháp kỹ thuật điểm thắt sẽ được thể hiện qua việc xem xét bài toán thu hồi nhiệt của quá trình gồm bốn dòng: hai dòng nóng (cần làm nguội) và hai dòng nguội (cần đun nóng). Thông số của các dòng được dẫn trong bảng 6.2.

Một số thông số đặc trưng của dòng:

– T_S – nhiệt độ đầu (nhiệt độ nguồn) của dòng

– T_T – nhiệt độ cuối (nhiệt độ mục tiêu) của dòng

– CP – dòng nhiệt dung của dòng, kW/°C

Khi nhiệt dung riêng C_p của các dòng có thể coi là đại lượng không đổi và trong hệ không xảy ra quá trình chuyển pha thì dòng nhiệt dung CP có thể tính theo công thức:

$$CP = m.C_p \tag{6.22}$$

và lượng nhiệt được tính theo công thức:

$$\Delta H = CP.\Delta T \qquad (6.23)$$

Ở đây:

m – lưu lượng khối lượng của dòng, kg/s

C_p – nhiệt dung riêng trung bình trong khoảng T_S và T_T, kJ/(kg.độ)

ΔT – hiệu số nhiệt độ trong khoảng đang xét, ^{0}K

ΔH – lượng nhiệt, kW

Tải nhiệt cho trong bảng 6.2 là lượng nhiệt tổng cộng cần thiết cho quá trình đun nóng hoặc làm nguội các dòng để đạt được nhiệt độ mục tiêu T_T.

Từ các số liệu cho trong bảng 6.2 có thể thấy rõ ràng vùng có khả năng tích hợp nhiệt giữa bốn dòng. Ở đây có hai dòng cần được đun nóng và hai dòng cần được làm nguội. Nhiệt độ của các dòng cũng chỉ ra chiều của quá trình trao đổi nhiệt: nhiệt lượng sẽ chuyển từ các dòng nóng sang các dòng nguội.

Như vậy nhiệm vụ ở đây là phải tìm ra được cách bố trí tốt nhất các thiết bị trao đổi nhiệt giữa các dòng nóng và dòng nguội để đạt được các nhiệt độ mục tiêu T_T.

Bảng 6.2. Số liệu cho bài toán tích hợp nhiệt bốn dòng

STT	*Kiểu dòng*	*Dòng nhiệt dung CP, kW/^{0}C*	*Nhiệt độ nguồn T_S, ^{0}C*	*Nhiệt độ mục tiêu T_T, ^{0}C*	*Tải nhiệt ΔH, kW*
1	Nóng	3,0	180	60	360
2	Nóng	1,0	150	30	120
3	Nguội	2,0	20	135	230
4	Nguội	4,5	80	140	270

b) Nội dung phương pháp

– Bài toán (đơn giản) cho hai dòng

Trước khi tiến hành khảo sát khả năng tích hợp năng lượng cho bốn dòng cho trong bảng 6.2, ta tiến hành minh họa cách sử dụng giản đồ nhiệt độ – enthalpy cho bài toán đơn giản chỉ gồm hai dòng. Sơ đồ tổng quát cho trường hợp đun nóng và làm nguội hai dòng từ nhiệt độ nguồn T_S đến nhiệt độ mục tiêu T_T được thể hiện trên hình 6.16.

Một lượng nhiệt nhất định được trao đổi giữa các dòng trong thiết bị trao đổi nhiệt 1 (ΔH_{ex}, Q_{ex}). Ngoài ra, cần cấp lượng nhiệt bổ sung từ nguồn nhiệt (nguồn nóng –ΔH_{hot}, Q_{hot}) để nâng nhiệt độ của dòng nguội từ T'_{Tc} đến nhiệt độ mục tiêu T_{Tc} ở trong thiết bị đun nóng 3 và cần lấy đi lượng nhiệt (thường bằng nước làm nguội lấy từ nguồn) (ΔH_{cold}, Q_{cold}) để đưa nhiệt độ của dòng nóng đến nhiệt độ mục tiêu ở trong thiết bị làm nguội 2.

1
2
Dòng nóng T_{sh} 160°C
T'_{Th} 50°C
T_{Th} 40°C
110°C
T_{Tc}
95°C
T'_{Tc}
40°C
T_{Sc} Dòng nguội
3
(a)

110°C
3 MW
95°C
160°C
50°C
40°C
11 MW
1 MW
40°C
ΔT_{min} = 10°C

110°C
4 MW
95°C
160°C
50°C
40°C
10 MW
2 MW
40°C
ΔT_{min} = 20°C

(b)

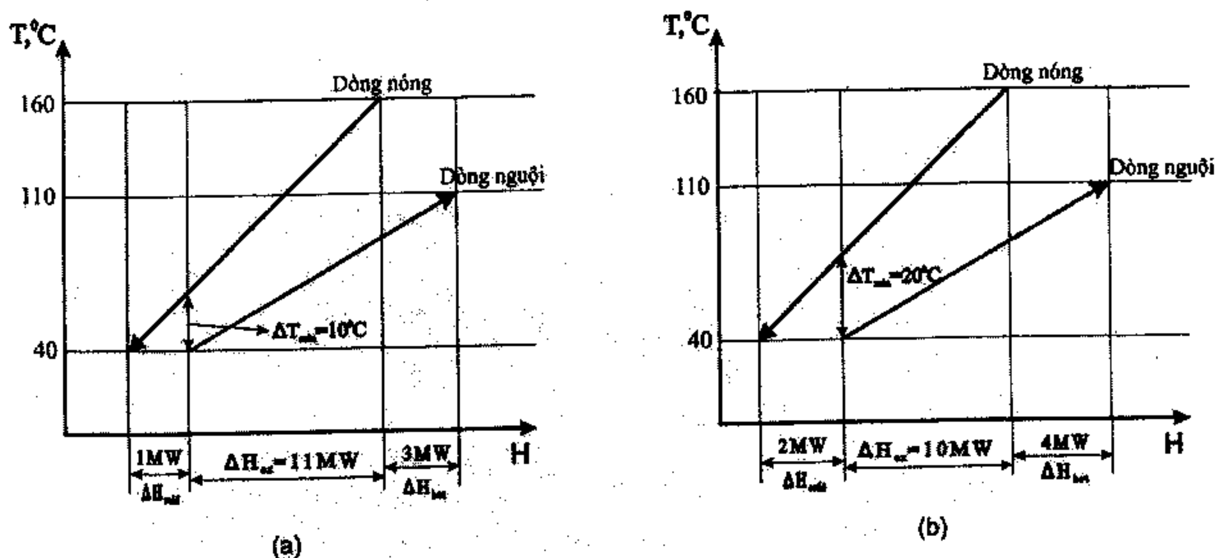
Hình 6.16. Bài toán tích hợp nhiệt của hai dòng

(a) Sơ đồ tổng quát; (b) Sơ đồ có dẫn các thông số của các dòng

1 – Thiết bị trao đổi nhiệt; 2 – Thiết bị làm nguội; 3 – Thiết bị đun nóng

Giản đồ T – H

Hình 6.17 là giản đồ T – H : nhiệt độ (trục tung) – enthalpy (trục hoành) của các dòng.



Hình 6.17. Giản đồ nhiệt độ – enthalpy cho ví dụ gồm hai dòng

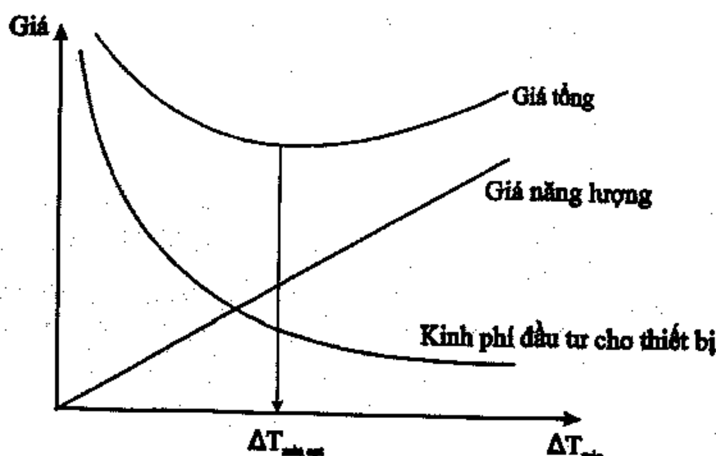
Để quá trình truyền nhiệt diễn ra được cần phải duy trì hiệu số nhiệt độ giữa hai dòng nóng và dòng nguội không nhỏ hơn giá trị ΔT_{min} nằm trong khoảng 5 ÷ 30°C.

Góc nghiêng của các đường trên giản đồ T – H sẽ tỷ lệ thuận với 1/CP (do $\Delta H = CP.\Delta T$ – dòng enthalpy (dòng nhiệt), kW) nên các dòng có dòng nhiệt dung thấp sẽ có góc nghiêng lớn và đồ thị trên giản đồ T – H sẽ có độ dốc cao, còn các dòng có nhiệt dung cao sẽ có góc nghiêng nhỏ và đồ thị sẽ có độ dốc thấp.

Lượng nhiệt được trao đổi giữa hai dòng ΔH_{ex} sẽ do vùng enthalpy chồng lên nhau của hai dòng tạo ra. Lượng nhiệt cần phải được bổ sung từ nguồn nóng ΔH_{hot} được xác định từ phần enthalpy của dòng nguội không được dòng nóng chồng lên. Lượng nhiệt cần phải lấy đi bằng nguồn lạnh (ΔH_{cold}) sẽ được xác định bằng phần enthalpy của dòng nóng không chồng lên dòng nguội.

Do chỉ cần quan tâm đến thay đổi của enthalpy ΔH, nên gốc tọa độ trên trục hoành chỉ cần chọn tương đối cho từng dòng và vì vậy đồ thị của các dòng có thể dịch chuyển tương đối theo phương nằm ngang. Khi dịch chuyển tương đối đồ thị của các dòng theo phương nằm ngang sẽ có thể thay đổi được hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất giữa các dòng ΔT_{min} cũng như vùng chồng lên nhau giữa các đồ thị và vì vậy có thể thay đổi được lượng nhiệt trao đổi giữa các dòng ΔH_{ex}, cũng như lượng nhiệt cần được cấp bổ sung ΔH_{hot} từ nguồn nóng và lượng nhiệt cần truyền cho nguồn lạnh ΔH_{cold} (hình 6.17).

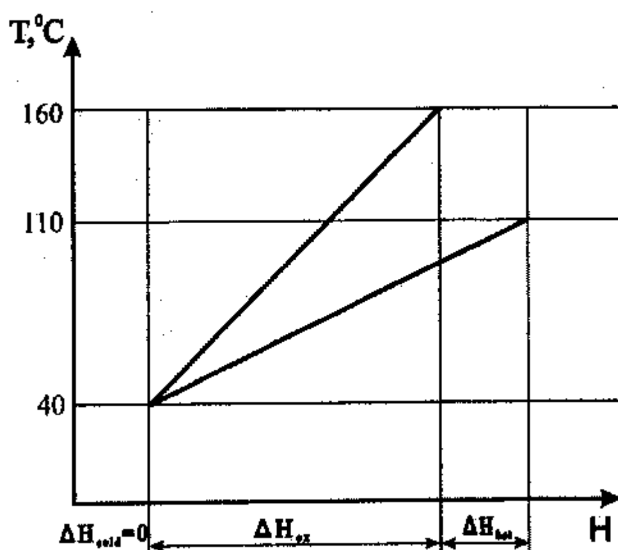
Trên hình 6.17a biểu diễn đồ thị của các dòng tương ứng với ΔT_{min} = 10°C và trên hình 6.17b biểu diễn đồ thị cũng của các dòng trên khi ΔT_{min} = 20°C. Tương ứng với ΔT_{min} nhỏ (ΔT_{min} = 10°C), lượng nhiệt trao đổi giữa hai dòng sẽ lớn (ΔH_{ex} = 11MW so với ΔH_{ex} = 10 MW khi ΔT_{min} = 20°C) và lượng nhiệt cần cấp vào từ nguồn nóng cũng như lượng nhiệt nhả cho nguồn lạnh sẽ giảm xuống (ΔH_{hot} = 3MW so với ΔH_{hot} = 4 MW và ΔH_{cold} = 1MW so với ΔH_{cold} = 2 MW). Động lực trung bình của quá trình trao đổi nhiệt cho trường hợp ΔT_{min} = 10°C sẽ giảm xuống và tải nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt sẽ tăng lên so với trường hợp ΔT_{min} = 20°C. Kết quả là diện tích bề mặt trao đổi nhiệt của thiết bị sẽ tăng lên và kinh phí đầu tư cho thiết bị cũng sẽ tăng lên. Kinh phí này một phần sẽ được bù lại bằng việc giảm kinh phí đầu tư cho nguồn nóng ngoài và nguồn lạnh ngoài. Một cách tổng quát sẽ tồn tại một giá trị ΔT_{min} tối ưu như thể hiện trên hình 6.18. Vùng tối ưu trên hình 6.18 khá bằng phẳng và nằm trong khoảng ΔT_{min} = 10 ÷ 30°C.



Hình 6.18. Ảnh hưởng của ΔT_{min} đến chi phí cho quá trình thu hồi nhiệt

Lượng nhiệt tối đa có thể thu hồi sẽ đạt được tại vị trí khi đường biểu diễn dòng nóng và dòng nguội tiếp xúc với nhau trên giản đồ T – H (hình 6.19). Cho trường hợp này động lực của quá trình tại một đầu của thiết bị trao đổi nhiệt bằng không và khi đó để thực hiện quá trình cần phải có bề mặt trao đổi nhiệt tiến đến vô cùng (A → ∞). Trong trường hợp này thiết bị được gọi là "*bị thắt*" tại một đầu (khi đường biểu diễn dòng nóng và dòng nguội gặp nhau). Trên hình 6.19 thiết bị trao đổi nhiệt "*bị thắt*" tại đầu nguội.

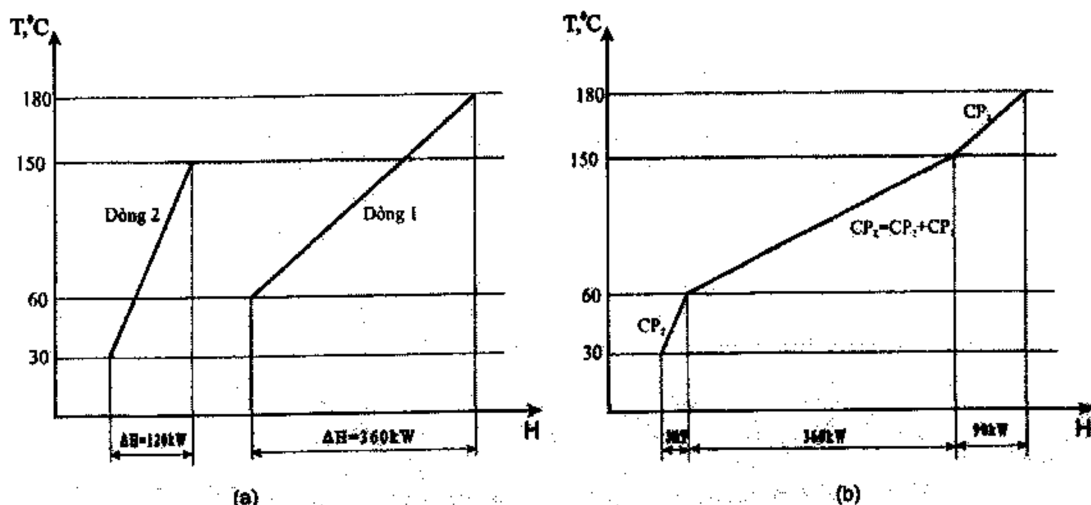
Các dòng nóng và dòng nguội không thể cắt chéo nhau được vì khi đó nguyên lý thứ hai của nhiệt động học sẽ bị vi phạm (nhiệt chỉ có thể được truyền từ nơi có nhiệt độ cao đến nơi có nhiệt độ thấp).



Hình 6.19. Thu hồi nhiệt cực đại cho ví dụ hai dòng

– Bài toán bốn dòng – Dựng đường phối hợp (nhiệt)

Trên hình 6.20a các dòng nóng cho trong bảng 6.2 được thể hiện bằng các đồ thị trên giản đồ T – H.



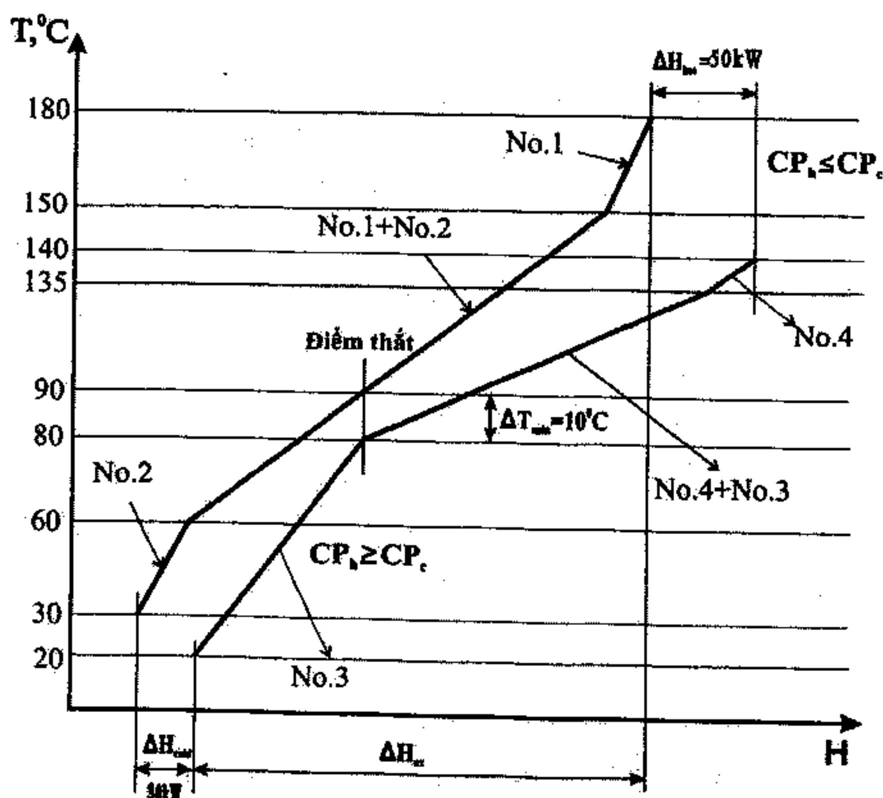
Hình 6.20. Biểu diễn các dòng nóng trên giản đồ T – H

a) Các dòng nóng riêng biệt; b) Đường phối hợp (nhiệt) của các dòng nóng

Trên hình 6.20a biểu diễn thay đổi enthalpy ΔH của các dòng nóng nên các đường riêng rẽ này có thể biểu diễn ở vị trí nào cũng được nhưng phải đảm bảo trong đúng khoảng nhiệt độ đã cho. Điều này có nghĩa là nếu trong cùng một khoảng nhiệt độ có nhiều dòng thì các dòng nhiệt dung phải được cộng lại để tạo thành một đường duy nhất – đường phối hợp (nhiệt) (hình 6.20b).

Trên hình 6.21 thể hiện các đường phối hợp của các dòng nóng và các dòng nguội khi hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất giữa các đường phối hợp trên $\Delta T_{min} = 10^0C$. Như vậy trong bất kỳ thiết bị nào được sử dụng trong mạng thiết bị trao đổi nhiệt (MTBN), hiệu số nhiệt độ giữa các dòng sẽ không thể nhỏ hơn 10^0C.

Cũng như trong trường hợp bài toán hai dòng, vùng chồng lên nhau của các đường phối hợp sẽ cho biết lượng nhiệt mục tiêu thu hồi được ΔH_{ex} (lượng nhiệt thu hồi cần đạt được khi thiết kế mạng). Ngoài ra vị trí của các đường phối hợp ở các đầu của đồ thị sẽ cho biết lượng nhiệt cần cấp từ nguồn nóng ngoài vào ΔH_{hot} và lượng nhiệt cần lấy đi bằng nguồn lạnh ngoài ΔH_{cold}. Đây là các lượng nhiệt bé nhất do các nguồn nóng và nguồn lạnh ngoài đảm nhận để các dòng có thể đạt được nhiệt độ mục tiêu T_T. Đây cũng chính là các thông tin rất có giá trị giúp cho người thiết kế có định hướng về các nguồn nóng và nguồn lạnh ngoài trong thiết kế MTBN. Các kết quả của các phương án thiết kế cần phải so sánh với các yêu cầu tối thiểu về lượng nhiệt cần cấp từ nguồn nóng ngoài và lượng nhiệt cần lấy đi bằng nguồn lạnh ngoài để từ đó có thể đưa ra phương án thiết kế hoàn thiện tiếp theo.



Hình 6.21. Đường phối hợp của các dòng nóng và dòng nguội

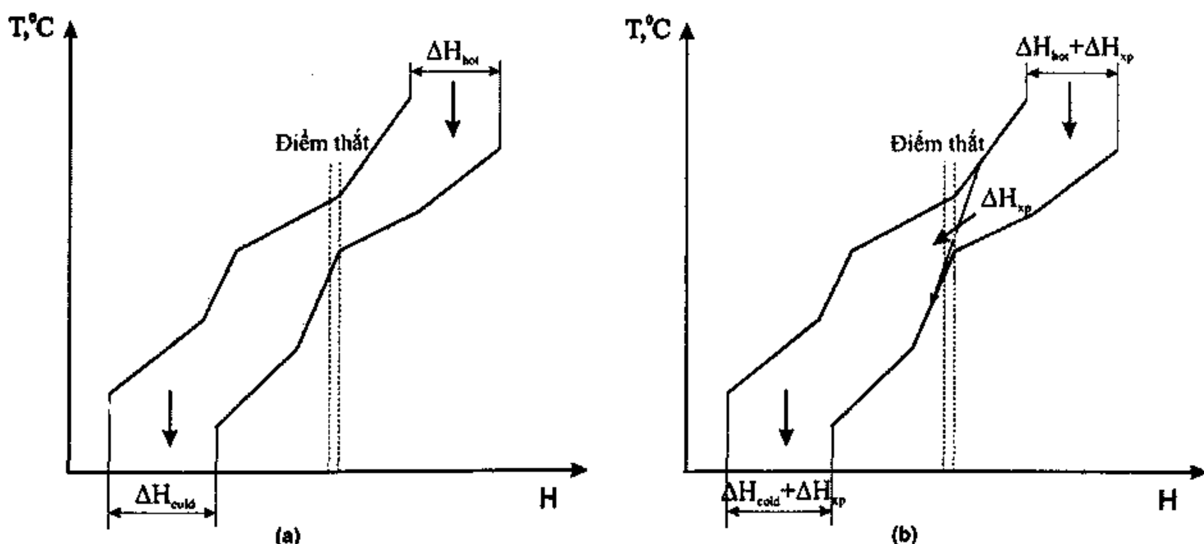
Trong đại đa số các mạng thiết bị trao đổi nhiệt, hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất ΔT_{min} sẽ xuất hiện tại một điểm. Điểm này được gọi là *điểm thắt*. Trong ví dụ xét ở trên điểm thắt xuất hiện tại nhiệt độ 90°C của đường phối hợp của các dòng nóng và tại 80°C của đường phối hợp của các dòng nguội.

Đối với các bài toán nhiều dòng, điểm thắt thường xuất hiện trong khoảng giữa của các đường phối hợp (như trên hình 6.21). Bài toán có điểm thắt xuất hiện tại một đầu của các đường phối hợp được gọi là *bài toán ngưỡng* và đây là trường hợp sẽ được thảo luận sau.

Ý nghĩa nhiệt động của điểm thắt

1. Điểm thắt chia hệ thống thành hai vùng nhiệt động khác nhau. Vùng ở phía trên điểm thắt được gọi là vùng tiêu thụ nhiệt. Ở vùng này nhiệt sẽ đi từ nguồn nóng ngoài vào và sẽ không có lượng nhiệt nào đi ra khỏi vùng này. Ngược lại, vùng phía dưới điểm thắt là vùng nhả nhiệt. Từ vùng này nhiệt sẽ đi tới nguồn lạnh ngoài và ở vùng này sẽ không có lượng nhiệt nào đi vào từ nguồn nóng ngoài.

Như vậy sẽ không có dòng nhiệt nào đi qua điểm thắt (hình 6.22a).



Hình 6.22. Phân rã hệ do điểm thắt

2. Nếu có một mạng thiết bị trao đổi nhiệt được thiết kế nhưng lại có dòng nhiệt đi từ một nhiệt độ nào đó của dòng nóng ở phía trên điểm thắt (bao gồm cả nguồn nóng ngoài) đến một nhiệt độ nào đó của dòng nguội ở phía dưới điểm thắt (bao gồm cả các nguồn lạnh ngoài), thì khi đó sẽ có dòng nhiệt đi qua điểm thắt. Nếu lượng nhiệt đi qua điểm thắt là ΔH_{xp} thì để duy trì cân bằng năng lượng, tải nhiệt của nguồn nóng ngoài và nguồn lạnh ngoài đều phải tăng lên một đại lượng đúng bằng ΔH_{xp} (hình 6.22b). Như vậy, dòng nhiệt đi qua điểm thắt sẽ làm tăng nhu cầu tiêu thụ đối với nguồn nóng ngoài và nguồn lạnh ngoài (cao hơn so với các giá trị nhỏ nhất có thể đạt được).

Phân rã hệ thành hai vùng bởi điểm thắt sẽ rất hữu ích trong thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt vì bài toán ban đầu sẽ được chia làm hai bài toán nhỏ hơn. Điều này cũng cho thấy vùng ở đó quá trình truyền nhiệt ăn khớp được với nhau (ăn khớp giữa dòng nóng và dòng nguội) sẽ là vùng có các điều kiện giới hạn chặt chẽ nhất và vùng này hoặc ở ngay tại điểm thắt hoặc ở lân cận điểm thắt.

Trong mạng MTBN sử dụng nhiều nguồn nóng và nguồn lạnh có thể có các điểm thắt khác và các điểm này được gọi là các *điểm thắt nguồn*. Các điểm thắt nguồn sẽ làm cho bài toán thiết kế tiếp tục được phân rã. Vấn đề phân rã mạng có thể được sử dụng trong các thuật toán dùng để tổng hợp (thiết kế) tự động mạng thiết bị trao đổi nhiệt MTBN.

6.4.2.3. Phương pháp bảng dùng để giải bài toán thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt

Phương pháp bảng là phương pháp số dùng để xác định các nhiệt độ tại các điểm thắt cũng như tải nhiệt nhỏ nhất của nguồn nóng Q_{hot} và của nguồn lạnh Q_{cold} của bài toán thiết kế MTBN do Linnhoff và Flower đề xuất (1978). Nó cho phép loại bỏ nhu cầu vẽ các đường phối hợp (nhiệt) vì vậy giúp thuận tiện khi giải các bài toán thiết kế MTBN bằng cách tính tay. Phương pháp này ít được sử dụng trong thực tế công nghiệp do các công cụ phân tích điểm thắt trên các máy điện toán ngày càng được sử dụng rộng rãi.

Phương pháp bảng bao gồm các bước sau đây :

1. Chuyển nhiệt độ thực tế của các dòng T_{act} sang nhiệt độ của từng khoảng T_{int} theo các công thức sau :

– Cho dòng nóng : $T_{int} = T_{act} - \Delta T_{min}/2$

– Cho dòng nguội: $T_{int} = T_{act} + \Delta T_{min}/2$

Như vậy, sử dụng nhiệt độ khoảng thay đổi cho nhiệt độ thực tế là đã tính đến hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất ΔT_{min}. Cho bài toán đang xét khi $\Delta T_{min} = 10^0$C nhiệt độ khoảng xem trong bảng 6.3.

Bảng 6.3. Xác định nhiệt độ khoảng khi $\Delta T_{min} = 10^0C$

Dòng	*Nhiệt độ thực tế T_{act}, °C*		*Nhiệt độ khoảng T_{int}, °C*	
1	180	60	175	55
2	150	30	145	25
3	20	135	(25)	140
4	80	140	85	(145)

2. Đánh dấu các nhiệt độ khoảng trùng nhau. Trong bảng 6.3 các nhiệt độ này được đặt trong ngoặc.

3. Sắp xếp các nhiệt độ khoảng theo độ lớn giảm dần. Các nhiệt độ trùng nhau chỉ thể hiện một lần (bảng 6.4). Ghi mã số các dòng trong khoảng nhiệt độ đang xét. Nếu là các dòng nóng: mã số = – số thứ tự của dòng; nếu là dòng nguội: mã số = + số thứ tự của dòng.

Bảng 6.4. Sắp xếp nhiệt độ khoảng theo độ lớn giảm dần

Thứ tự khoảng	*Xếp hạng*	*Khoảng nhiệt độ ΔT, °C*	*Mã số các dòng trong khoảng nhiệt độ*
0	175		
1	145	30	–1
2	140	5	4 – (2+1)
3	85	55	(3+4) – (1+2)
4	55	30	3 – (1+2)
5	25	30	3–2

4. Tính cân bằng nhiệt lượng cho các dòng rơi vào từng khoảng nhiệt độ theo công thức sau. Cho khoảng nhiệt độ thứ n:

$$\Delta H_n = (\Sigma CP_c - \Sigma CP_h).\ \Delta T_n$$

Trong đó:

ΔH_n – lượng nhiệt cần cấp cho khoảng nhiệt độ thứ n;

ΣCP_c – tổng dòng nhiệt dung của tất cả các dòng nguội có trong khoảng nhiệt độ thứ n;

ΣCP_h – tổng dòng nhiệt dung của tất cả các dòng nóng có trong khoảng nhiệt độ thứ n;

$\Delta T_n = T_{n-1} - T_n$ – hiệu số nhiệt độ của khoảng thứ n (xem bảng 6.5).

Bảng 6.5. Bảng của bài toán

Thứ tự khoảng	*Nhiệt độ khoảng T_{int}, °C*	*Khoảng ΔT_n, °C*	*Dòng trong khoảng*	*$\Sigma CP_c - \Sigma CP_h$, kW/°C*	*ΔH, kW*	*Thừa / Thiếu*
0	175					
1	145	30	–1	–3,0	–90	Thừa
2	140	5	4 – (2+1)	0,5	2,5	Thiếu
3	85	55	(3+4) –(1+2)	2,5	137,5	Thiếu
4	55	30	3 – (1+2)	–2,0	–60,0	Thừa
5	25	30	3–2	1,0	30	Thiếu

5. Tạo dãy nhiệt dư bắt đầu từ khoảng nhiệt độ trên xuống khoảng nhiệt độ dưới của cột nhiệt độ khoảng (hình 6.23a).

Tạo dãy nhiệt từ khoảng nhiệt độ cao đến khoảng nhiệt độ thấp nhằm đảm bảo đủ hiệu số nhiệt độ để nhiệt có thể truyền từ dòng nóng sang dòng nguội. Các giá trị âm xuất hiện trong dãy nhiệt sẽ là dấu hiệu cho thấy gradient nhiệt độ đang ở hướng sai và vì vậy trao đổi nhiệt sẽ không thể thực hiện được.

6. Bổ sung lượng nhiệt vừa đủ ở phía trên cùng của dãy nhiệt sao cho loại bỏ được tất cả các giá trị âm có trong dãy nhiệt.

So sánh các đường phối hợp (nhiệt) trên hình 6.21 với dãy nhiệt trên hình 6.23b có thể thấy lượng nhiệt bổ sung vào dãy nhiệt (b) chính là lượng nhiệt cần thiết nhỏ nhất lấy từ nguồn nóng ngoài (Q_{hmin} = 50kW) và lượng nhiệt lấy ra từ phía dưới dãy nhiệt chính là lượng nhiệt nhỏ nhất cần phải lấy đi bằng nguồn lạnh ngoài Q_{cmin} = 30kW.

Thứ tự khoảng	Nhiệt độ khoảng ΔT_{int}	ΔH, kW	Dãy nhiệt (a)	Dãy nhiệt khi có bổ sung Q_{hmin} (b)	
		0			
	175	–90		50 (Q_{hmin})	
1	145	2,5	90	–90	140
2	140	137,5	87,5	2,5	137,5
3	85	–60	–50	137,5	0
4	55	30	10	–60	60
5	25		–20	30	30 (Q_{cmin})

Hình 6.23. Dãy nhiệt

a) Dãy nhiệt khi chưa có bổ sung nhiệt

b) Dãy nhiệt khi đã bổ sung lượng nhiệt Q_{hmin} từ nguồn nóng

Điểm thắt đã xuất hiện trong dãy nhiệt trên hình 6.23b và tại đây dòng nhiệt bằng không. Kết quả này có thể dự đoán trước theo quy tắc: *Nếu tải nhiệt của các nguồn nóng ngoài và nguồn lạnh ngoài đạt cực tiểu thì sẽ không có dòng nhiệt đi qua điểm thắt.*

Trên hình 6.23b điểm thắt sẽ xuất hiện tại nhiệt độ của khoảng bằng 85°C và tương ứng với nhiệt độ này nhiệt độ của dòng nguội sẽ bằng 80°C (85°C – $\Delta T_{min}/2$ = 80°C) và nhiệt độ của dòng nóng sẽ bằng 90°C (85°C + $\Delta T_{min}/2$ = 90°C).

Ở đây không nhất thiết phải vẽ sơ đồ của các dãy nhiệt riêng rẽ. Sơ đồ trên hình 6.23b chỉ nhằm mục đích thể hiện nguyên lý của phương pháp. Các giá trị của dãy nhiệt có thể thêm vào bảng của bài toán ở dạng hai cột bổ sung (xem ví dụ 6.1).

Tổng kết:

Để đạt được lượng nhiệt thu hồi ΔH_{ex} cực đại và tải nhiệt của các nguồn nóng và nguồn lạnh ngoài nhỏ nhất cần phải có các điều kiện:

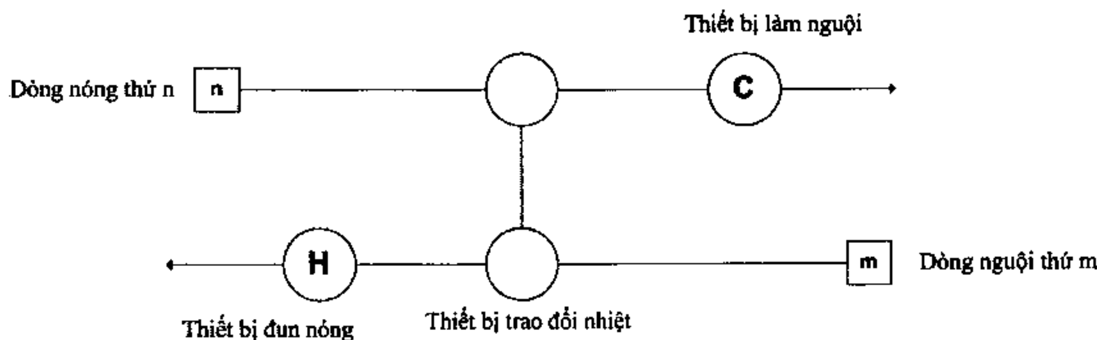
1. Điểm thắt phải chia MTBN thành hai mạng con: mạng ở phía trên và phía dưới điểm thắt.
2. Không có dòng nhiệt đi qua điểm thắt.
3. Không được sử dụng nguồn nóng ở phía dưới điểm thắt.
4. Không được sử dụng nguồn lạnh ở phía trên điểm thắt.

6.4.2.4. Thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt (MTBN) bằng phương pháp lưới

a) Thể hiện mạng MTBN bằng sơ đồ lưới

Biểu diễn mạng thiết bị trao đổi nhiệt (MTBN) bằng phương pháp lưới sẽ rất thuận lợi cho việc thiết kế và tối ưu hóa MTBN (hình 6.24).

Trên sơ đồ lưới, các dòng của quá trình được thể hiện bằng các đường nằm ngang và có ghi số thứ tự của dòng trong hình vuông. Các dòng nóng được vẽ ở phía trên của lưới và đi từ trái qua phải. Các dòng nguội được vẽ ở phía dưới và đi từ phải qua trái. Nhiệt dung CP của các dòng được ghi thành một cột ở cuối đường thể hiện các dòng.



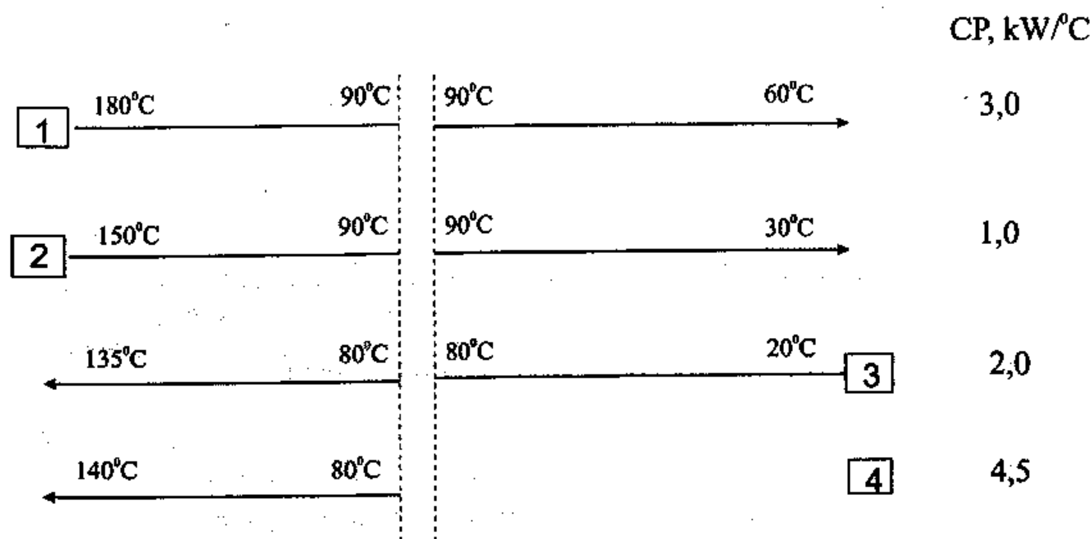
Hình 6.24. Biểu diễn mạng thiết bị trao đổi nhiệt bằng phương pháp lưới

Thiết bị trao đổi nhiệt được thể hiện bằng hai vòng tròn và được nối với nhau bằng đường thẳng đứng. Các vòng tròn được kết nối với các dòng có trao đổi nhiệt với nhau (đây chính là các dòng đi qua thiết bị trao đổi nhiệt). Các thiết bị đun nóng và làm nguội được thể hiện bằng vòng tròn và được kết nối với các nguồn nóng và nguồn lạnh thích hợp. Tải nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt được ghi ở phía dưới thiết bị. Trong nhiều trường hợp nhiệt độ của các dòng cũng được thể hiện trên sơ đồ lưới.

b) Thiết kế MTBN theo mục tiêu lượng nhiệt thu hồi cực đại

Các kết quả phân tích trên đồ thị T – H và bằng phương pháp bảng cho ví dụ bốn dòng (hình 6.21 và hình 6.23) chỉ cho thấy tải nhiệt nhỏ nhất cho bài toán dẫn trong bảng 6.2 bằng 50 kW cho nguồn nóng, 30 kW cho nguồn lạnh và nhiệt độ tại điểm thắt của dòng nguội bằng 80°C và của dòng nóng bằng 90°C.

Sơ đồ lưới của bài toán này được thể hiện trên hình 6.25.



Hình 6.25. Sơ đồ lưới cho bài toán bốn dòng

Trên hình 6.25 điểm thắt được thể hiện bằng hai đường gạch – gạch thẳng đứng. Hai đường này chia lưới thành hai vùng: vùng ở phía trên và phía dưới điểm thắt. Tại điểm thắt, nhiệt độ của các dòng nguội và các dòng nóng bị dịch lệch đi một khoảng bằng đúng hiệu số nhiệt độ ΔT_{min}.

Như đã rút ra nhận xét ở phía trên, để đạt được lượng nhiệt thu hồi ΔH_{ex} cực đại (tương ứng với tải nhiệt của nguồn nóng ΔH_{hot} và của nguồn lạnh ΔH_{cold} đạt cực tiểu) thì ở phía trên điểm thắt không

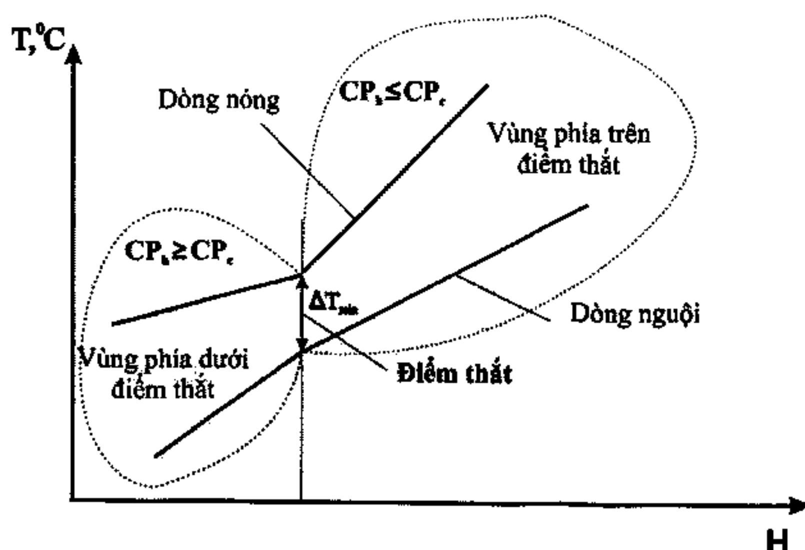
được sử dụng nguồn lạnh. Điều này có nghĩa là ở vùng phía trên điểm thắt nhiệt độ của các dòng nóng được giảm xuống đến nhiệt độ tại điểm thắt chỉ bằng cách trao đổi nhiệt với các dòng nguội. Vì vậy, thiết kế MTBN sẽ được bắt đầu tại điểm thắt bằng cách tìm được sự ăn khớp khả thi giữa các dòng nhằm đạt được mục tiêu đặt ra.

Để tạo ra được sự ăn khớp giữa các dòng ở ngay vùng lân cận phía trên của điểm thắt thì cần thỏa mãn điều kiện nhiệt dung của dòng nóng phải không lớn hơn nhiệt dung của dòng nguội:

$$CP_h \le CP_c \qquad (6.24)$$

Đây chính là điều kiện để đảm bảo hiệu số nhiệt độ giữa các dòng nóng và dòng nguội không nhỏ hơn ΔT_{min} (hình 6.26).

Do góc nghiêng của các đường trên đồ thị T – H tỷ lệ với 1/CP nên ở phía trên điểm thắt các đường sẽ hội tụ lại nếu $CP_h > CP_c$ và vì vậy trên đồ thị T – H các đường sẽ tách dần ra khỏi nhau khi tiến đến vị trí của điểm thắt tương ứng với ΔT_{min}. Rõ ràng khi đó điều kiện $\Delta T \ge \Delta T_{min}$ sẽ không được thỏa mãn. Ngoài ra, ở phía trên điểm thắt các dòng nóng bắt buộc phải ăn khớp ngay với các dòng nguội vì nếu không sẽ không thể đạt được nhiệt độ điểm thắt (do ở phía trên điểm thắt không được sử dụng thiết bị làm nguội).



Hình 6.26. Thiết kế mạng ở vùng lân cận điểm thắt

Ở phía dưới điểm thắt các thủ tục cũng sẽ tương tự. Nhiệt độ của các dòng nguội ở vùng này được nâng lên đến nhiệt độ tại điểm thắt sẽ chỉ bằng trao đổi nhiệt với các dòng nóng. Ở vùng phía dưới ngay lân cận điểm thắt, để các dòng ăn khớp được với nhau thì nhiệt dung của các dòng nóng phải không được nhỏ hơn nhiệt dung của dòng nguội:

$$CP_h \ge CP_c \qquad (6.25)$$

Đây là điều kiện cần nhằm để tránh vi phạm điều kiện về hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất ($\Delta T \ge \Delta T_{min}$).

Như vậy ở phía dưới điểm thắt các dòng nguội bắt buộc phải ăn khớp ngay với các dòng nóng nếu không sẽ không đạt được nhiệt độ tại điểm thắt (vì ở phía dưới điểm thắt không được sử dụng thiết bị đun nóng).

c) Thiết kế MTBN ở phía trên điểm thắt

Ở lân cận phía trên điểm thắt phải thỏa mãn điều kiện:

$$CP_h \leq CP_c$$

1. Áp dụng điều kiện trên cho vùng lân cận điểm thắt thì dòng 1 ($CP_1 = 3,0$) và dòng 4 ($CP_4 = 4,5$) có thể ăn khớp được với nhau (nhưng dòng 1 và dòng 3 lại không thỏa mãn điều kiện trên).

Bằng cách ăn khớp hai dòng 1 và 4, khi chuyển đủ lượng nhiệt cần thiết để hạ nhiệt độ của dòng 1 đến nhiệt độ của điểm thắt sang cho dòng 4 sẽ tính được lượng nhiệt thu hồi:

$$\Delta H_{ex} = CP_1.(T_S - T_{pinch})$$

$$\Delta H_{ex} = 3,0.(180 - 90) = 270 \text{ kW}$$

Lượng nhiệt này cũng sẽ vừa đủ để nâng nhiệt độ của dòng 4 đến nhiệt độ tại điểm thắt (hình 6.26):

$$\Delta H_{ex} = 4,5.(140 - 80) = 270 \text{ kW}$$

2. Dòng 2 có thể ăn khớp với dòng 3 ($CP_2 = 1,0 < CP_3 = 2,0$). Chuyển cho dòng 3 lượng nhiệt đủ để hạ nhiệt độ của dòng 2 đến nhiệt độ tại điểm thắt:

$$\Delta H_{ex} = 1,0.(150 - 90) = 60 \text{ kW}$$

3. Tính lượng nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của dòng 3 từ nhiệt độ điểm thắt đến nhiệt độ mục tiêu:

$$\Delta H = 2,0.(135 - 80) = 110 \text{ kW}$$

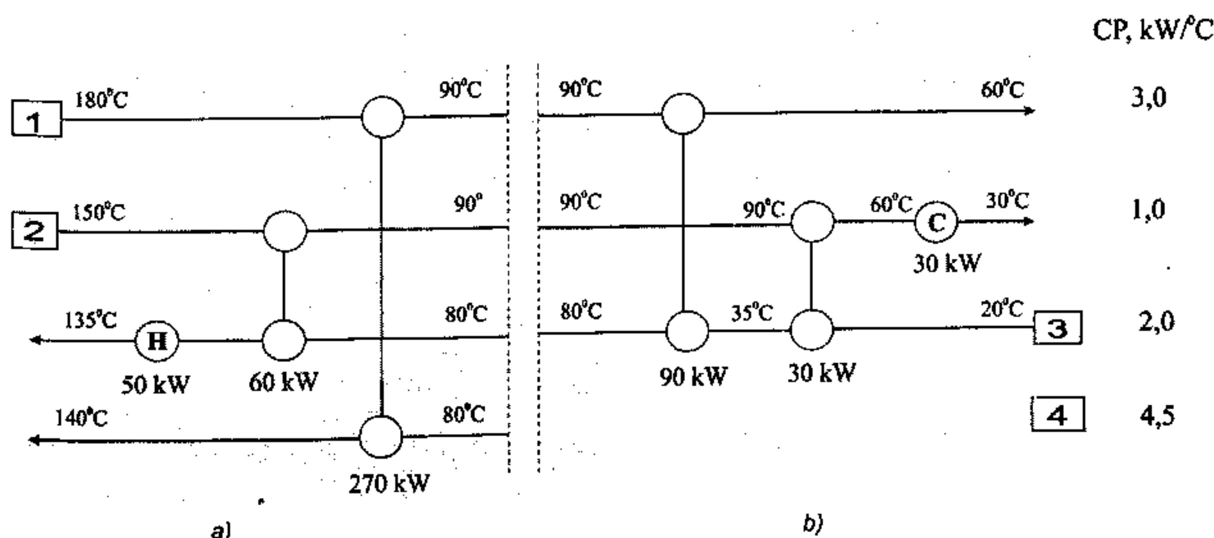
Do lượng nhiệt này lớn hơn lượng nhiệt nhận được từ dòng 2 nên cần phải cấp thêm nhiệt cho dòng 3 trong thiết bị đun nóng.

4. Tính lượng nhiệt cần cấp cho dòng 3 trong thiết bị đun nóng:

$$\Delta H_{hot} = 110 - 60 = 50 \text{ kW}$$

Kết quả này phù hợp với kết quả khi giải bài toán trên bằng phương pháp bảng $Q_{hmin} = 50$ kW (hình 6.23b).

Sơ đồ của MTBN ở phía trên điểm thắt được thể hiện trên hình 6.27a.



Hình 6.27. Mạng thiết bị trao đổi nhiệt ở phía trên và phía dưới điểm thắt

d) Thiết kế MTBN ở phía dưới điểm thắt

Ở lân cận phía dưới điểm thắt phải thỏa mãn điều kiện:

$$CP_h \geq CP_c$$

1. Do dòng 4 bắt đầu từ nhiệt độ điểm thắt $T_S = T_{pinch} = 80^0C$ nên không cần có sự ăn khớp ở phần phía dưới điểm thắt

2. Dòng 1 và dòng 3 ở phần lân cận của điểm thắt thỏa mãn điều kiện về nhiệt dung CP ở trên ($CP_1 = 3,0 > CP_3 = 2,0$), nhưng dòng 2 và dòng 3 lại không thỏa mãn điều kiện này. Như vậy dòng 1 sẽ ăn khớp được với dòng 3 và lượng nhiệt cần phải lấy đi để hạ nhiệt độ của dòng 1 đến nhiệt độ mục tiêu sẽ bằng:

$$\Delta H_{ex} = 3,0.(90 - 60) = 90 \text{ kW}$$

Lượng nhiệt này không đủ để nâng nhiệt độ của dòng 3 đến nhiệt độ tại điểm thắt (80^0C).

3. Lượng nhiệt cần phải bổ sung để nâng nhiệt độ của dòng 3 đến nhiệt độ tại điểm thắt:

$$\Delta H = 2,0.(80 - 20) - 90 = 30 \text{ kW}$$

Chú ý: Lượng nhiệt này có thể lấy từ dòng 2 vì ở vùng xa điểm thắt (không phải ở lân cận điểm thắt), hai dòng 2 và 3 có thể ăn khớp được với nhau.

Khoảng nhiệt độ cần phải tăng lên của dòng 3 có thể xác định theo công thức (6.23):

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{CP}$$

Khi nhận lượng nhiệt bằng 30 kW từ dòng 2, nhiệt độ của dòng 3 sẽ tăng từ nhiệt độ nguồn đến nhiệt độ:

$$20 + \frac{30}{2,0} = 35^0C$$

Hiệu số nhiệt độ giữa hai dòng 2 và dòng 3 ở phía trước thiết bị trao đổi nhiệt sẽ bằng:

$$90 - 35 = 55^0C > \Delta T_{min} = 10^0C$$

Như vậy điều kiện về hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất $\Delta T_{min} = 10^0C$ vẫn được thỏa mãn.

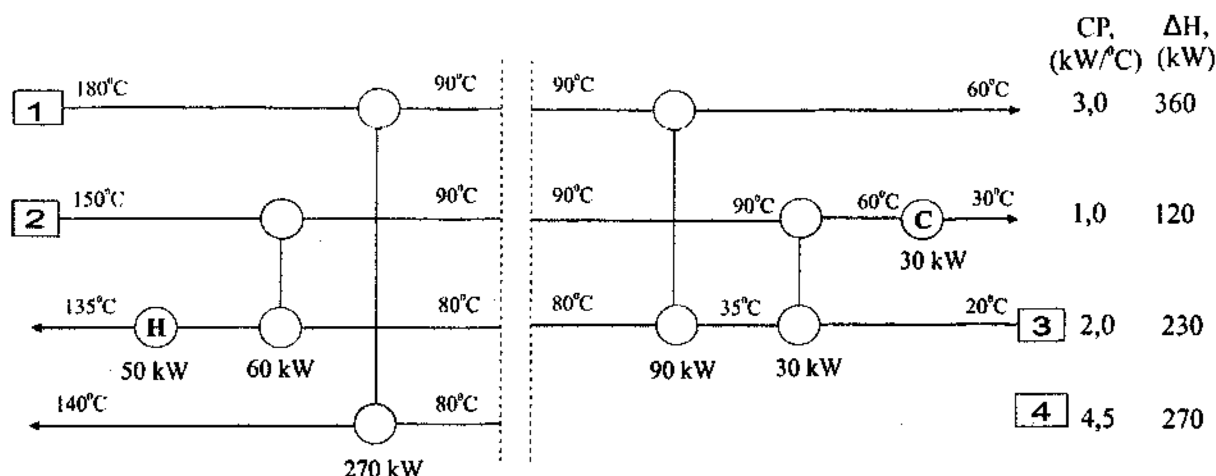
4. Nhiệt độ của dòng 2 cần phải được tiếp tục hạ đến nhiệt độ mục tiêu. Vì vậy cần phải sử dụng thiết bị làm nguội. Tải nhiệt của thiết bị làm nguội được tính theo công thức:

$$\Delta H_{cold} = 1,0.(90 - 30) - 30 = 30 \text{ kW}$$

Giá trị này chính là lượng nhiệt Q_{cmin} do nguồn lạnh lấy đi từ dòng 2 đã được dự báo bằng phương pháp bảng.

Sơ đồ của MTBN ở phía dưới điểm thắt được thể hiện trên hình 6.27b.

Sơ đồ đề xuất của mạng thiết bị trao đổi nhiệt nhằm mục đích thu hồi nhiệt tối đa được thể hiện trên hình 6.28.



Hình 6.28. Sơ đồ đề xuất của mạng thiết bị trao đổi nhiệt khi ΔT_{min} = 10^0C

6.4.2.5. Tách dòng

Khi nhiệt dung của các dòng không thỏa mãn điều kiện ăn khớp các dòng tại điểm thắt (do vi phạm điều kiện về hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất ΔT_{min}) thì khi đó có thể thay đổi nhiệt dung của các dòng bằng cách tách dòng. Sau khi chia dòng lưu lượng khối lượng của các dòng nhánh sẽ giảm xuống và vì vậy dòng nhiệt dung cũng sẽ giảm xuống. Nhận xét này sẽ được thể hiện qua ví dụ 6.1.

Tương tự nếu không đủ số lượng các dòng để có thể đáp ứng được tất cả các ăn khớp cần thiết tại điểm thắt, thì khi đó dòng có nhiệt dung lớn có thể tách ra để tăng số lượng dòng.

Các quy tắc chỉ dẫn việc ăn khớp và tách các dòng được dẫn trong "Bộ các chỉ dẫn cho kỹ sư hóa học", IChemE (1994).

Tóm tắt

Các quy tắc hướng dẫn thiết kế mạng thiết bị trao đổi nhiệt theo mục tiêu thu hồi nhiệt tối đa bao gồm:

1. Chia nhỏ bài toán bằng điểm thắt

2. Thiết kế ở vùng cách xa điểm thắt

3. Ở phía trên điểm thắt, để các dòng ăn khớp với nhau ở ngay vùng lân cận điểm thắt cần phải thỏa mãn điều kiện:

$$CP_h \leq CP_c$$

4. Ở phía dưới điểm thắt, để các dòng ăn khớp với nhau ở ngay vùng lân cận điểm thắt cần phải thỏa mãn điều kiện:

$$CP_h \geq CP_c$$

5. Nếu tiêu chuẩn ăn khớp dòng không được thỏa mãn thì cần phải tách dòng

6. Phải cực đại hóa tải nhiệt của các thiết bị trao đổi nhiệt

7. Cung cấp nhiệt từ nguồn ngoài chỉ được thực hiện ở phía trên điểm thắt và nhả nhiệt cho nguồn lạnh ngoài chỉ được thực hiện ở phía dưới điểm thắt.

6.4.2.6. Số thiết bị trao đổi nhiệt nhỏ nhất

Mạng thiết bị trao đổi nhiệt thể hiện trên hình 6.28 được thiết kế để đạt được lượng nhiệt thu hồi cực đại, vì vậy lượng nhiệt tiêu tốn sẽ đạt cực tiểu, chi phí cho nguồn nóng ngoài và nguồn lạnh ngoài sẽ nhỏ nhất.

Tuy nhiên, phương án thiết kế trên không nhất thiết đã là tối ưu cho MTBN. Phương án thiết kế tối ưu sẽ là phương án có tổng chi phí tính theo năm phải thấp nhất. Như vậy để có phương án thiết kế tối ưu thì chỉ tiêu tối ưu sẽ phải bao gồm cả kinh phí đầu tư cho thiết bị, chi phí cho các nguồn nóng và nguồn lạnh ngoài cũng như các chi phí khác. Phần kinh phí đầu tư cho thiết bị sẽ phụ thuộc vào số các thiết bị trao đổi nhiệt và kích thước của các thiết bị của mạng.

Hình 6.28 chỉ cho thấy khả năng giảm số thiết bị trao đổi nhiệt. Thiết bị trao đổi nhiệt giữa dòng 2 và dòng 3 có công suất 30 kW có thể loại bỏ và khi đó cần tăng tải nhiệt của thiết bị làm nguội và thiết bị đun nóng để đưa nhiệt độ của các dòng đạt giá trị mục tiêu. Trong trường hợp này dòng nhiệt đi qua điểm thắt có thể khác không, tải nhiệt của nguồn nóng và nguồn lạnh có thể sẽ tăng lên. Khi đó phương án thiết kế vừa điều chỉnh lại có tốt hơn hay không, có kinh tế hơn không sẽ phụ thuộc vào tương quan giữa giá của thiết bị, của các nguồn nóng và các nguồn lạnh cũng như vào khả năng hoạt động của từng phương án thiết kế. Cho mạng thiết bị bất kỳ đều sẽ có phương án thiết kế tối ưu có tổng chi phí tính theo năm là nhỏ nhất (bao gồm kinh phí đầu tư cho thiết bị cộng với các chi phí cho nguồn nóng, lạnh và các chi phí khác). Đánh giá phần kinh phí đầu tư và kinh phí vận hành có thể xem trong các tài liệu tham khảo.

Để xác định được phương án thiết kế MTBN tối ưu, cần phải định giá được một loạt phương án thiết kế khác nhau và phải tìm được sự thỏa hiệp giữa kinh phí đầu tư cho thiết bị (do số lượng và kích thước thiết bị trao đổi nhiệt quyết định), chi phí cho năng lượng (chi phí cho nguồn nóng và nguồn lạnh) và các chi phí này sẽ do lượng nhiệt thu hồi được quyết định.

Cho các MTBN đơn giản, Holmann (1971) đã đưa ra công thức dùng để xác định số thiết bị trao đổi nhiệt nhỏ nhất của mạng:

$$Z_{min} = N' - 1 \tag{6.26}$$

Ở đây:

Z_{min} – số thiết bị trao đổi nhiệt nhỏ nhất cần phải có trong MTBN (bao gồm cả các thiết bị đun nóng và làm nguội);

N' – số dòng (bao gồm cả các nguồn nóng và nguồn lạnh ngoài).

Đối với các mạng phức tạp, để xác định số thiết bị trao đổi nhiệt nhỏ nhất cần phải sử dụng công thức tổng quát hơn sau đây:

$$Z_{min} = N' + L' - S \tag{6.27}$$

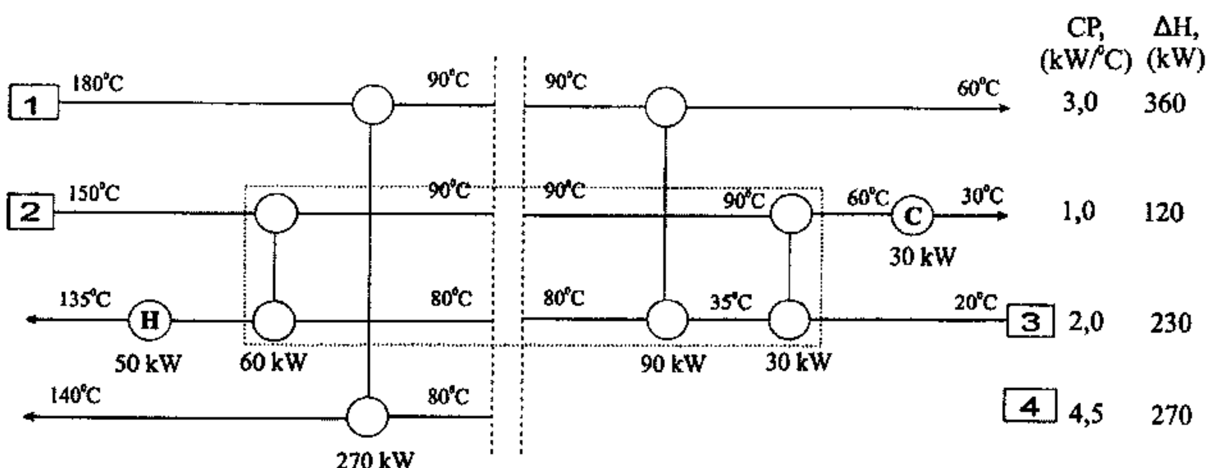
Ở đây:

L' – số vòng có bên trong mạng (số vòng nội mạng) dùng để biểu diễn mạng;

S – số phân nhánh độc lập (số tập con) có ở trong mạng.

Một vòng sẽ xuất hiện trong mạng khi có thể vẽ được một tuyến khép kín ở trong mạng. Một vòng như vậy có trong mạng MTBN biểu diễn trên hình 6.28 và vòng này được thể hiện trên hình 6.29 bằng các đường gạch – gạch khép kín. Sự hiện diện của vòng ở trong mạng chỉ cho thấy khả năng giảm số thiết bị trao đổi nhiệt.

Phần phân tích chi tiết phương trình (6.27) và các ứng dụng của phương trình này có thể xem trong các tài liệu tham khảo [Linnhoff et al. (1979), IChemE (1994), Smith (2005)].



Hình 6.29. Vòng ở trong mạng

Tóm tắt

Để tìm được phương án thiết kế tối ưu của mạng cần thực hiện các bước sau:

1. Hãy bắt đầu bằng thiết kế MTBN theo mục tiêu thu hồi nhiệt cực đại. Số thiết bị trao đổi nhiệt cần thiết sẽ bằng hoặc bé hơn số thiết bị có trong MTBN nhận được theo mục tiêu thu hồi nhiệt tối đa.

2. Nhận dạng các vòng đi qua điểm thắt: phương án thiết kế theo mục tiêu thu hồi nhiệt cực đại thường chứa các vòng.

3. Bắt đầu từ vòng có tải nhiệt bé nhất, tiến hành phá vỡ các vòng bằng cách thêm hoặc giảm tải nhiệt của các thiết bị còn lại trong MTBN.

4. Tiến hành kiểm tra xem liệu điều kiện hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất đã chọn có bị vi phạm hay không. Nếu điều kiện này bị vi phạm nghiêm trọng thì cần phải chỉnh sửa lại phương án thiết kế để khôi phục lại điều kiện hiệu số nhiệt độ nhỏ nhất ΔT_{min}. Nếu điều kiện ΔT_{min} bị vi phạm ít thì có thể sự vi phạm này sẽ không ảnh hưởng nhiều đến tổng chi phí tính theo năm và vì vậy có thể bỏ qua.

5. Đánh giá kinh phí đầu tư cho thiết bị và kinh phí vận hành hệ thống thiết bị nhằm mục đích đánh giá tổng chi phí theo năm.

6. Lặp lại từ bước phá vỡ các vòng (bước 3) để tìm ra phương án thiết kế mạng có tổng chi phí theo năm nhỏ nhất.

7. Xem xét các vấn đề an toàn, khả năng hoạt động và các vấn đề về bảo dưỡng và sửa chữa của bản thiết kế được điều chỉnh.

6.4.3. Tích hợp các quá trình

Phương pháp "kỹ thuật điểm thắt" ngoài việc sử dụng trong thiết kế MTBN còn có thể cho phép hiểu thấu đáo bản chất của nhiều quá trình. Phương pháp này còn có thể ứng dụng để tích hợp các quá trình và thiết bị công nghệ khác như các tháp tách hỗn hợp, các thiết bị phản ứng, các máy nén và máy giãn, các thiết bị đun bay hơi và các bơm nhiệt. Khả năng mở rộng hơn nữa ứng dụng của "kỹ thuật điểm thắt" được trình bày trong "Bộ các chỉ dẫn cho các kỹ sư hóa học" và trong IChemE (1994).

Các kỹ thuật tích hợp các quá trình và thiết bị đã được mở rộng để sử dụng trong tối ưu hóa các quá trình chuyển khối, trong việc giảm thiểu lượng nước thải, trong việc bảo vệ các nguồn nước và trong khống chế ô nhiễm [xem Dunn and El – Halwagi (2003)].

Ví dụ 6.1

Hãy xác định các nhiệt độ tại điểm thắt và tải nhiệt nhỏ nhất của các nguồn nóng và lạnh ngoài cho các dòng cho trong bảng dưới đây. Chọn giá trị $\Delta T_{min} = 20^0C$. Hãy đề xuất mạng MTBN theo tiêu chuẩn lượng nhiệt thu hồi cực đại.

STT	*Kiểu dòng*	*Dòng nhiệt dung CP, kW/⁰C*	*Nhiệt độ nguồn T_S, ⁰C*	*Nhiệt độ mục tiêu T_T, ⁰C*	*Tải nhiệt, kW*
1	Nóng	40,0	180	40	5600
2	Nóng	30,0	150	60	1800
3	Nguội	60,0	30	180	9000
4	Nguội	20,0	80	160	1600

Bài giải

– Sử dụng phương pháp bảng để xác định các nhiệt độ tại điểm thắt và tải nhiệt của nguồn nóng và nguồn lạnh ngoài.

1. Tính các nhiệt độ khoảng khi $\Delta T_{min} = 20^0C$ theo công thức:

Dòng nóng: $T_{int} = T_{act} - \Delta T_{min}/2 = T_{act} - 10$

Dòng nguội: $T_{int} = T_{act} + \Delta T_{min}/2 = T_{act} + 10$

Kết quả tính xem bảng sau:

Số hiệu dòng	*Nhiệt độ thực tế T_{act}, ⁰C*		*Nhiệt độ khoảng T_{int}, ⁰C*		*Dòng nhiệt dung CP, kW/⁰C*	*Tải nhiệt, kW*
	Nguồn	*Mục tiêu*	*Nguồn*	*Mục tiêu*		
1	(180)	40	(170)	30	40	5600
2	150	60	140	50	30	2700
3	30	(180)	40	190	60	9000
4	80	160	70	(170)	20	1600

2. Xếp các nhiệt độ khoảng theo thứ tự giảm dần. Nếu có giá trị trùng nhau thì cần loại bỏ (xem bảng sau)

Khoảng	*Nhiệt độ khoảng, °C*	*Khoảng nhiệt độ ΔT, °C*	*Mã số các dòng có trong khoảng nhiệt độ*	$\Sigma CP_c - \Sigma CP_h$	*ΔH, kW*	*Dãy nhiệt, kW*	
						(a)	*(b)*
0	190					0	+2900
1	170	20	+3	60	1200	–1200	1700
2	140	30	3+4–1	40	1200	–2400	500
3	90	50	3+4–(1+2)	10	500	–2900	0
4	50	40	3–(1+2)	–10	–400	–2500	400
5	40	10	3–1	20	200	–2700	200
6	30	10	–1	–40	–400	–2300	600

3. Tải nhiệt của nguồn nóng và nguồn lạnh

Ở cột cuối cùng của bảng (cột b) đã thêm 2900 kW để loại bỏ tất cả các giá trị âm của cột trước đó (cột a). Như vậy, nhu cầu nhiệt lấy từ nguồn nóng ΔH_{hot} = 2900 kW, còn nhu cầu nhả nhiệt cho nguồn lạnh ΔH_{cold} = 600 kW

4. Nhiệt độ tại điểm thắt

Điểm thắt sẽ xuất hiện tại vị trí khi dòng nhiệt được truyền qua bằng không và theo bảng trên điểm thắt sẽ thuộc khoảng số 3 với nhiệt độ khoảng bằng 90°C. Vậy:

Nhiệt độ của dòng nóng tại điểm thắt bằng 90 + 10 = 100°C

Nhiệt độ của dòng nguội tại điểm thắt bằng 90 – 10 = 80°C

Chú ý: Trong bảng trên, cả dòng 1 và dòng 4 đều có nhiệt độ khoảng bằng 170°C. Vì vậy sẽ xuất hiện đường chồng lên nhau trong bảng xếp thứ tự nhiệt độ của khoảng. Một cách thật chặt chẽ phải loại bỏ một đường nhưng vì đường này sẽ cho giá trị ΔT = 0 nên sẽ không ảnh hưởng đến phần tính toán.

– Thiết kế mạng

Để thiết kế mạng theo tiêu chuẩn năng lượng thu hồi cực đại cần phải bắt đầu từ điểm thắt bằng cách tiến hành ăn khớp các dòng theo các quy tắc về ăn khớp các dòng nhiệt dung ở vùng ngay lân cận điểm thắt. Ở đâu các dòng ăn khớp được với nhau thì ở đó sẽ đạt được lượng nhiệt thu hồi cực đại.

Phương án thiết kế MTBN được thể hiện trên hình 6.30.

Thiết kế mạng được thực hiện riêng biệt cho phần mạng ở phía trên và phía dưới điểm thắt.

+ Thiết kế mạng phía trên điểm thắt

1. Phải thỏa mãn điều kiện: $CP_h \leq CP_c$

2. Dòng 1 hoặc dòng 2 có khả năng ăn khớp với dòng 3, nhưng không có dòng nào có thể ăn khớp với dòng 4. Như vậy sẽ xuất hiện vấn đề cần phải giải quyết vì nếu chọn dòng 1 ăn khớp với dòng 3

thì dòng 2 sẽ không thể ăn khớp được với dòng 4 tại điểm thắt. Tương tự, nếu chọn dòng 2 ăn khớp với dòng 3 thì dòng 1 sẽ không thể ăn khớp được với dòng 4 tại điểm thắt.

3. Tính kiểm tra lượng nhiệt của các dòng nóng truyền cho các dòng nguội:

Dòng 1: $\Delta H = 40,0.(180 - 100) = 3200$ kW

Dòng 2: $\Delta H = 30,0.(150 - 100) = 1500$ kW

4. Tính lượng nhiệt cần cấp cho các dòng nguội để nâng nhiệt độ của các dòng này từ nhiệt độ đầu đến nhiệt độ điểm thắt:

Dòng 3: $\Delta H = 60,0.(180 - 80) = 6000$ kW

Dòng 4: $\Delta H = 20,0.(160 - 80) = 1600$ kW

5. Khả năng chia dòng: nếu tiến hành chia dòng 3 thành hai dòng nhánh với dòng nhiệt dung CP bằng 40,0 và 20,0 thì nhánh lớn với dòng nhiệt dung CP = 40,0 có thể ăn khớp được với dòng 1 và dòng 1 sẽ truyền cho nhánh này lượng nhiệt bằng 3200 kW (đánh dấu dòng 1).

6. Sau khi tách dòng 3 sẽ có hai dòng nguội đều có dòng nhiệt dung CP = 20,0 và còn một dòng nóng (dòng 2) với dòng nhiệt dung CP = 30,0. Như vậy cần phải tách dòng 2 thành hai nhánh có cùng dòng nhiệt dung CP = 15,0. Sau đó một nhánh của dòng 2 cho ăn khớp với dòng 4 và truyền đi lượng nhiệt bằng 750 kW còn nhánh kia cũng của dòng 2 cho ăn khớp với dòng 3 (cùng truyền đi lượng nhiệt bằng 750 kW) (đánh dấu dòng 2).

7. Lắp thiết bị đun nóng bổ sung cho dòng 3. Lượng nhiệt thiết bị này cần cấp cho dòng 3 bằng:

$$\Delta H_{hot1} = 6000 - 3200 - 750 = 2050 \text{ kW}$$

8. Lắp thiết bị đun nóng bổ sung cho dòng 4. Lượng nhiệt thiết bị này cần cấp cho dòng 4 bằng:

$$\Delta H_{hot2} = 1600 - 750 = 850 \text{ kW}$$

9. Lượng nhiệt cần cấp từ nguồn nóng:

$$\Delta H = \Delta H_{hot1} + \Delta H_{hot2} = 2050 + 850 = 2900 \text{ kW}$$

+ *Thiết kế mạng phía dưới điểm thắt*

10. Phải thỏa mãn điều kiện: $CP_h \geq CP_c$

11. Dòng 4 có nhiệt độ đầu bằng nhiệt độ tại điểm thắt (80^0C) nên không cần lắp thêm thiết bị làm nguội phía dưới điểm thắt.

12. Tại điểm thắt dòng 1 hoặc dòng 2 không thể ăn khớp với dòng 3 vì không thỏa mãn điều kiện ở mục 10.

13. Tiến hành tách dòng 3 để giảm CP (tách 60 kW/^{0}C thành nhánh có $CP_{3'}$ = 40 kW/^{0}C và $CP_{3''}$=20 kW/^{0}C).

14. Tính kiểm tra lượng nhiệt của các dòng nóng có thể truyền cho các dòng nguội khi nhiệt độ của các dòng nóng thay đổi từ nhiệt độ điểm thắt đến nhiệt độ mục tiêu:

Dòng 1: $\Delta H = 40,0.(100 - 40) = 2400$ kW

Dòng 2: $\Delta H = 30,0.(100 - 60) = 1200$ kW

15. Tính lượng nhiệt cần cấp cho dòng nguội để nâng nhiệt độ từ nhiệt độ nguồn đến nhiệt độ điểm thắt:

Dòng 3: $\Delta H = 60,0.(80 - 30) = 3000$ kW

Dòng 4: nhiệt độ nguồn bằng nhiệt độ điểm thắt nên $\Delta H = 0$ kW

16. Nhận xét:

Nhiệt độ của dòng 1 không thể hạ được đến nhiệt độ mục tiêu bằng 40^0C chỉ bằng trao đổi nhiệt với dòng 3 vì nhiệt độ nguồn của dòng 3 bằng 30^0C ($\Delta T = 40 - 30 = 10^0C < \Delta T_{min} = 20^0C$). Vì vậy sẽ chỉ truyền 1800 kW từ dòng 1 sang một nhánh đã tách của dòng 3 với $CP_{3'} = 40$ kW/^0C.

17. Xác định nhiệt độ của dòng 1 sau khi ra khỏi thiết bị trao đổi nhiệt:

$$T_{out} = 100 - \frac{1800}{40} = 55^0C$$

(thỏa mãn điều kiện $\Delta T = 55 - 30 = 25^0C > \Delta T_{min} = 20^0C$)

18. Lắp thiết bị làm nguội bổ sung để hạ nhiệt độ của dòng 1 đến nhiệt độ mục tiêu ($T_S = 40^0C$):

$$\Delta H_{cold} = 2400 - 1800 = 600 \text{ kW}$$

19. Truyền toàn bộ lượng nhiệt của dòng 2 (1200 kW) cho nhánh thứ hai của dòng 3 với tải nhiệt bằng: 3000 – 1800 = 1200 kW. Tải nhiệt của hai dòng này bằng nhau.

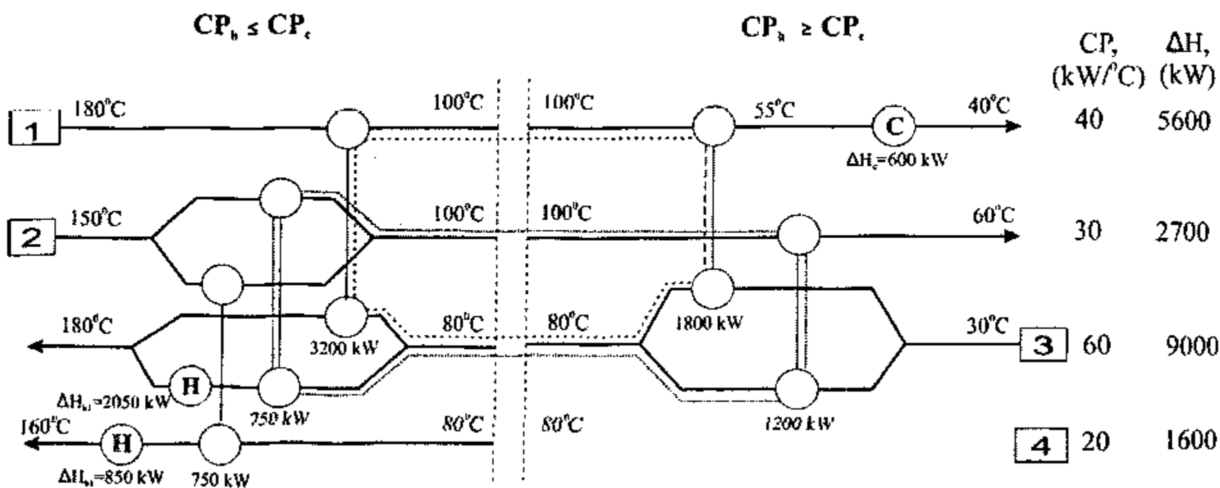
Nhận xét:

– Tải nhiệt của nguồn nóng ngoài (2900 kW) và của nguồn lạnh ngoài (600 kW) phù hợp với các kết quả nhận được bằng phương pháp bảng.

– Để đáp ứng được việc phân rã MTBN tại điểm thắt thành mạng ở phía trên và phía dưới điểm thắt, cũng như thỏa mãn các quy tắc tách dòng, trong bài toán này đã phải tạo ra thêm nhiều dòng bằng cách tách các dòng. Đây là giải pháp chung thường được sử dụng khi tiến hành thiết kế MTBN.

Do ba dòng được tách ra nhưng chưa được tối ưu hóa nên mạng trên có khả năng sẽ được đơn giản hóa và cho hiệu quả kinh tế cao hơn nếu bước tối ưu hóa được thực hiện. Ví dụ như trong MTBN đã được thiết kế ở trên đã xuất hiện các vòng đi qua điểm thắt giữa các nhánh của dòng 3 và dòng 1 và giữa các nhánh của dòng 3 và dòng 2. Với tỷ lệ tách các dòng như trên thì các vòng này sẽ không thể loại bỏ được, nhưng nếu sử dụng các tỷ lệ tách dòng khác thì sẽ có khả năng loại bỏ một hoặc hai thiết bị trao đổi nhiệt.

Giải pháp tách thành nhiều dòng thường được coi là nhược điểm của phương pháp điểm thắt. Trong nhiều trường hợp việc tách dòng có thể là vấn đề khó thực hiện đối với các quá trình. Ví dụ, khi một dòng dầu mỏ hoặc một dòng nhiều cấu tử được đốt nóng và được bốc hơi một phần thì khi đó dòng sẽ là hỗn hợp của hai pha lỏng – hơi. Khống chế việc chia tách các dòng như trên để nhận được các dòng với lưu lượng và thành phần cần thiết cho từng nhánh sẽ gặp nhiều khó khăn. Khi có điều kiện, những người thiết kế giàu kinh nghiệm thường đưa ra các giới hạn về mạng để tránh việc chia tách thành nhiều các dòng và thậm chí ngay cả khi các giới hạn này có thể dẫn đến các phương án thiết kế có mức tiêu tốn năng lượng cao hơn thì các phương án này vẫn có thể được chọn.



Hình 6.30. Mạng thiết bị trao đổi nhiệt được đề xuất cho ví dụ 6.1

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Abu-Eishah. S. I. and Luyben. W. L; "Design and Control of a Two – Column Azcotropic Distillation System" *Ind Eng. Chem. Process Des.* Vol. 24, (1985) No.l, pp. 132/140.
2. Ali El Saie; El Kafrawi and Kamel: "Study of Operation Conditions for Tree Large MSF Desalination Units", *Desalination* 72 (1989), pp. 20/230.
3. Dhole, R. V. and Linnhoff, B: "Distillation Column Targets" *Computers and Chemical Engineering Journal* Vol. 17 (1993) pp 549/560.
4. Greig, H.W: "An Economic Compasion of Two 2000 m³ per Day Desalination Plants." *Desalination* 64 (1987) pp. 17/50.
5. Kaibel, G: "Distillation Columns with Vertical Partitions" *Chem. Eng. Technol* 10 (1987) pp. 92/98.
6. King, C. J: *Separation Processes*. McGraw-Hill, New York, 1980, p. 660.
7. Koerner, H: "Optimaler Energieeinsatz in der Chemischen Industrie" *Chem. Ing. Tech.* 60 (1988) No. 7, pp. 511/518.
8. Kreuter, W: "Optimization of Ethylene/Ethane Separation in the Production of Ethylene" *Linde Reports on Science and Technology* 18 (1973) pp. 23/26.
9. Linnhoff, B: "New Concepts in Thermodynamics for Better Chemical Process Design" *Chem. Eng. Res. Des.* Vol. 61, July 1983, pp. 207/223.
10. Linnhoff, B. and Sahde, V: "Pinch Technology", *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol. B 3, pp. 13 – 1/13 – 6, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989.
11. Linnhoff, B. and Turner, J. A: "Simple Concepts in Process Synthesis Give Energy savings and Elegant Designs" *The Chemical Engineer, Dez.* 1980, pp. 742/746.
12. Linnhoff, B. and Vredeveld, D. R: "Pinch Technology Has Come of Age" *Chemical Engineering Progress*, July 1984, pp. 33/40.
13. Nishida, N; Stephanopoulos. G. and Westerberg, A. W: "A Review of Process Synthesis" *AIChE Journal* Vol. 27 (1981) pp. 321/351.
14. Perry, R. H: Green, D. W. and Maloney, J. O: *Chemical Engineer's Handbook*, Sixth Edition McGraw-Hill, New York, 1984, pp. 3-144.
15. Schoenmakers. H: "Internal Coupling of Distillation Columns – A Further Step to Process Integration" *Ger. Chem. Eng.* 9 (1986) pp. 199/203.
16. Smith. R. and Linnhoff. B: "The Design of Separators in the Context of Overall Processes" *Chem. Eng. Res. Des.* Vol. 66. May 1988, pp. 195/228.
17. Triantafyllou, C. and Smith, R: "The Design and Optimization of Fully Thermally Coupled Distillation Columns" *Trans IChem E.* Vol. 70 (1992) Part A, pp. 118/132.

18. Umeda. T. K: Niida. K: and Shiroko. K: "A Thermodynamic Approach to Heat Integration in Distillation Systems" *AIChE Journal* 25 (1979) No. 3, pp. 423/429.

19. IChemE (1994), *User Guide on Process Integration for Efficient Use of Energy.*, revised ed. (Institution of Chemical Engineers, London).

20. Smith R. (2005), *Chemical Process Design and Integration* (Wiley).

21. Linnhoff B. and Flower J.R (1978) AIChEJ 24, 633 (2 parts), *Synthesis of heat exchanger network.*

MỤC LỤC

KỸ THUẬT TÁCH

HỖN HỢP NHIỀU CẤU TỬ

TẬP 1: CÁC NGUYÊN LÝ VÀ ỨNG DỤNG

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI

Ngõ 17 – Tạ Quang Bửu – Hai Bà Trưng – Hà Nội

ĐT: 04. 38684569; Fax:04. 38684570

Website: http://nxbbachkhoa.hut.edu.vn

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc – Tổng biên tập: GVC. TS. PHÙNG LAN HƯƠNG

Chịu trách nhiệm nội dung:

Tác giả: PGS.TS. NGUYỄN HỮU TÙNG

Phản biện: GS. TSKH. NGUYỄN BIN

TS. NGUYỄN VĂN XÁ

Biên tập kỹ thuật: BAN BIÊN TẬP

Chế bản: TRẦN THỊ PHƯƠNG

Trình bày bìa: ĐÀO MINH ANH

In 500 cuốn khổ 19 × 27cm tại Công ty Cổ phần in Hà Nội.

Giấy xác nhận đăng ký kế hoạch xuất bản số: 446 – 2012/CXB/01 – 23/BKHN, do Cục Xuất bản cấp ngày 23/4/2012.

In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2012.